

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-284528

(43)Date of publication of application : 13.10.2000

---

(51)Int.Cl. G03G 9/087  
G03G 9/08

---

(21)Application number : 08-348546 (71)Applicant : HOECHST INDUSTRY KK

(22)Date of filing : 26.12.1996 (72)Inventor : NISHIOKA HISAMI  
FUKUZAWA JUNICHI  
NAKAMURA TORU  
ARAI SATOSHI  
HOUGEN TAKUYA

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER CONTAINING POLYOLEFIN RESIN HAVING CYCLIC STRUCTURE

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrostatic charge image developing toner having such a sufficiently wide anti-offsetting temperature range as to make the toner fit for practical use and capable of attaining satisfactory fixability even in high-speed copying.

SOLUTION: The toner consists essentially of a bonding resin, a colorant, a function imparting agent and an electric charge controlling agent. The bonding resin contains at least a polyolefin resin having a cyclic structure and the polyolefin resin comprises a resin or a resin fraction having a number average molecular weight (Mn) of <7,500 measured by GPC and a resin or a resin fraction having a number average molecular weight of  $\geq$ 7,500 measured by GPC. A resin or a resin fraction having  $\geq$ 0.25 dl/g intrinsic viscosity(i.v.),  $\geq$ 70°C hot deformation temperature(HDT) determined by the DIN 53461-B method, a number average molecular weight(Mn) of  $\geq$ 7,500 and a weight average molecular weight (Mw) of  $\geq$ 15,000 measured by GPC in the polyolefin resin is preferably contained by <50 wt.% of the total amount of the bonding resin.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3588213

[Date of registration] 20.08.2004

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] In the toner for electrostatic-charge image development which uses binding resin, a coloring agent, a functional grant agent, and a charge regulator as a principal component The number average molecular weight (Mn) measured by GPC the polyolefin resin in which this binding resin has this cyclic structure including the polyolefin resin which has cyclic structure at least The resin or the resin fraction of less than 7500 range, By limiting viscosity (i. v.)  $\geq 0.25$  dl/g among the polyolefin resin which said number average molecular weight is composed in the resin or the resin fraction of 7500 or more range, and moreover has this cyclic structure DIN The heat deflection temperature (HDT) by 53461-B law is 70 degrees C or more. And the toner for electrostatic-charge image development with which 15000 or more resin or a resin fraction is characterized [ as opposed to / in number average molecular weight (Mn) / this whole binding resin ] by \*\*\*\*\* rare \*\*\*\*\* by weight average molecular weight (Mw) 50% of the weight or more by 7500 in measurement by the GPC method.

[Claim 2] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 characterized by being binding resin which carried out 99-0 weight section combination of other resin which becomes the polyolefin resin 1 which has cyclic structure - the 100 weight sections from any one or its mixture of polyester resin, an epoxy resin, polyolefine system resin, vinyl acetate system resin, vinyl acetate system copolymerization resin, styrene acrylic resin, or other acrylic resin.

[Claim 3] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 or 2 characterized by being that in which the polyolefin resin which has cyclic structure has at least one sort of functional groups chosen from a carboxyl group, a hydroxyl group, and the amino group.

[Claim 4] The toner for electrostatic-charge image development of any of claims 1-3 characterized by being that in which the polyolefin resin which has cyclic structure has the structure where the bridge was constructed by an ionomer or dienes, or one publication.

[Claim 5] They are an amide wax, carnauba wax, a higher fatty acid and its ester, and higher-fatty-acid metallic soap as a functional grant agent, Toner for electrostatic-charge image development of any of claims 1-4 characterized by using at least one kind of wax chosen from a partial saponification higher-fatty-acid ester, high-class fatty alcohol, and polyolefine wax and paraffin wax, or one publication.

[Claim 6] The toner for electrostatic-charge image development of any of claims 1-5 characterized by the polyolefin resin which has the cyclic structure which constitutes binding resin containing the resin or the resin fraction of each three molecular weight range (less than 7500, less than [ 7500 or more ] 25,000, and 25,000 or more) with the measured number average molecular weight (Mn) by GPC, or one publication.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION****[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Industrial Application] In case this invention fixes a dry type 1 component magnetism toner, a dry type 1 component nonmagnetic toner, a dry type 2 component toner, a dry type polymerization toner, a liquid dry type toner, and a liquid toner in detail about the toner for electrostatic-charge image development, it relates to the toner excellent in \*\*\*\* image clear nature with good toner SUPENTO prevention effectiveness, fixable, and transparency.

[0002] Moreover, this invention relates to said toner applied to a copying machine, a printer, facsimile, a color copying machine, a color laser copying machine, a color laser printer, and an electrophotography type high speed printer.

**[0003]**

[Description of the Prior Art] an electrostatic-charge image development type copying machine and a printer -- being related -- \*\*\*\* high-definition against the background of the breadth of office-automation-izing -- the request of a clear and light transmission nature and fixable good copy image is increasing increasingly. the bottoms of such a situation, and artificers -- seven years [ of Japanese Patent Application No. which is not exhibited at the time of this application application ] No. 354063 (December 29, Heisei 7 application) By using the polyolefin resin which has cyclic structure as binding resin for toners of a heating roller fixing mold electrostatic-charge image development type copying machine and a printer And by making said hyperviscous polyolefin resin contain less than 50% of the weight in the whole binding resin When it had been solved or improved, and said trouble was able to obtain the copy image of the clear high quality excellent in fixable, light transmission nature, and SUPENTO-proof toner nature and used it especially for a color toner, it was said that the description is demonstrated.

[0004] However, in \*\* et al. and said invention, there was a fault from which fixable [ in the time of a high speed / sufficient ] is hard to be acquired that sufficient large non-offsetting temperature width of face with which utilization is presented is difficult to get, and it should correspond to the further improvement in the speed of a copy rate further. Moreover, although the various fixing approaches, such as heating roller fixing, heating belt fixing, pressure fixing, radiation heat dissipation fixing, and flash plate fixing, are adopted in case a toner image is fixed to a regular paper or an OHP film, the request of energy saving symbolized by the Energy Star regulation in recent years increased, and the development request of the toner which can be established by the low voltage force has become strong whenever [ low-temperature ]. For the reason, by the heat characteristic of conventional styrene acrylic resin, polyester resin, or the polyolefin resin that has the cyclic structure indicated by No. 354063 seven years of Japanese Patent Application No., and the mechanical characteristic, whenever [ low-temperature / below the present condition ], it could not respond to the low voltage force, and when the heat characteristic of these resin was improved, there was a fault in which the preservation stability of a toner deteriorates on the other hand.

[0005] Incidentally, the general formula of the toner in an electrostatic-charge image development type

copying machine and a printer is shown in table-1.

(表1) トナーの一般的処方

(単位: 重量% )

|           | 接着樹脂   | 着色剤  | 電荷調整剤 | 機能付与剤 | 磁性粉  | 溶剤    |
|-----------|--------|------|-------|-------|------|-------|
| 乾式二成分系    | 50~100 | 0~20 | 0~10  | 0~20  | -    | -     |
| 乾式非磁性一成分系 | 50~100 | 0~20 | 0~10  | 0~20  | -    | -     |
| 乾式磁性一成分系  | 0~100  | 0~20 | 0~10  | 0~20  | 0~60 | -     |
| 乾式重合系     | 50~100 | 0~20 | 0~10  | 0~20  |      |       |
| 液乾式トナー    | 15~50  | 0~10 | 0~5   | 0~10  | -    | 50~70 |
| 液体トナー     | 15~50  | 0~10 | 0~5   | 0~10  | -    | 50~70 |

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention is added to the effectiveness attained by No. 354063 seven years of Japanese Patent Application No. Sufficient large non-offsetting temperature width of face with which utilization is presented is shown, and it can attain fixable [ sufficient in the time of a high-speed copy ]. It is offering the toner in the dry type binary system which is more highly defined, namely, was excellent in fixable, light transmission nature, and clear nature, the dry type nonmagnetic one component system, the dry type magnetism one component system, the dry type polymerization system, liquid dry type system, and liquid toner development agent of an electrostatic-charge image development type copying machine and the copy image of a printer as the result.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This technical problem contains the polyolefin resin which has cyclic structure at least as binding resin. The number average molecular weight (Mn) measured by GPC the polyolefin resin which has this cyclic structure The resin or the resin fraction of less than 7500 range, By limiting viscosity (i. v.)  $\geq 0.25$  dl/g among the polyolefin resin which said number average molecular weight is composed in the resin or the resin fraction of 7500 or more range, and moreover has this cyclic structure DIN The heat deflection temperature (HDT) by 53461-B law is 70 degrees C or more. And in measurement by the GPC method, number average molecular weight (Mn) is solved, when 15000 or more resin or a resin fraction uses the binding resin with which weight average molecular weight (Mw) is characterized by \*\*\*\*\* rare \*\*\*\*\* 50% of the weight to this whole binding resin or more by 7500.

[0008] Therefore, this invention relates to the toner for electrostatic-charge image development characterized by this binding resin containing the polyolefin resin which has said \*\*\*\* structure on said conditions in the toner for electrostatic-charge image development which uses binding resin, a coloring agent, a functional grant agent (generally wax as a release agent), and a charge regulator as a principal component. The polyolefin resin which has the cyclic structure used here is the copolymer of alpha olefins (a wide sense non-ring type olefin), such as ethylene, a propylene, and a butylene, and an alicyclic compound (cycloolefin) with double bonds, such as a cyclohexene and norbornene, and has transparent and colorless and high light transmittance. The polyolefin resin which has this cyclic structure is the polymerization object obtained by the polymerization method which used for example, the metallocene system and the Ziegler type catalyst.

[0009] It is indicated by JP,5-339327,A, JP,5-9223,A, JP,6-271628,A, etc. as a synthetic example of the polyolefin resin which has this cyclic structure, and is obtained by carrying out the polymerization of one or more kinds of monomers of a non-ring type olefin, and one or more kinds of monomers of a cycloolefin in existence of the catalyst which consists of at least one kind of the metallocene which consists of cocatalyst, a zirconium, or HAFUNIRUMU, such as aluminoxane, preferably especially by 20-80 degrees C and the pressure of 0.01-64 bars -78-150 degrees C.

[0010] Since a metallocene catalyst is activated, the condition that the metallocene catalyst was dissolved in the inert hydrocarbon of aliphatic series - or aromatic hydrocarbon melts a metallocene catalyst in toluene, and reserve activity and a reaction are performed in a solvent. The activity of a catalyst, the molecular weight of a request of a specific polymer block, and desired molecular weight distribution must respond how, and the conditions of polymerization time amount and polymerization temperature must be adjusted.

[0011] Moreover, the reaction brewing mole ratio of a non-ring type olefin and a cycloolefin can be changed in the large range, are 50:1 - 1:50 preferably and are especially adjusted preferably to 20:1-1:20 by the polyolefin resin which has the target cyclic structure. A copolymerization component prepares ethylene as non-ring type polyolefine, and prepares a total of two kinds of compounds of norbornene as a cycloolefin, and when making it react, the glass transition point (Tg) of the annular polyolefin resin of a resultant is in the inclination for Tg to also go up, when it is greatly influenced by these brewing rates and the brewing rate of norbornene is made to increase to them. For example, it is 10 - 15 % of the weight about the brewing presentation ratio of norbornene. If it carries out, Tg will become about 60-70 degrees C.

[0012] Moreover, since the number average molecular weight of the polyolefin resin which has cyclic structure, and the physical-properties value of limiting viscosity change according to polymerization conditions, such as reaction time and reaction temperature, they can obtain said resin which has desired number average molecular weight and limiting viscosity by this. The polyolefin resin which is used by this invention and which is transparent and colorless and has cyclic structure with high light transmittance The number average molecular weight measured in GPC preferably less than 7500 1000 to less than 7500 More preferably, less than 1500, 3000 to less than 7500 and 15000 less than weight average molecular weight are in less than 4000 to 15000 range more preferably from 1000, and are i.v. (limiting viscosity) <0.25 dl/g. The resin of HDT(heat-deflection-temperature DIN53461-B) <70 degree C hypoviscosity, 7500 to 50000 and weight average molecular weight preferably 7500 or more 15000 or more [ the number average molecular weight measured by the GPC method ] May be in the range of 15000 to 100000 preferably, may be mixture with the resin of HDT>=70 degree C hyperviscosity in i.v.>=0.25 dl/g, and Or [ whether a peak has one molecular weight distribution and it has the resin fraction which has less than 7500 number average molecular weight, and the resin fraction which has 7500 or more number average molecular weight, and ] Or there are two or more peaks and the resin fraction in which a resin fraction with at least one of peaks [ them ] carries out owner Perilla frutescens (L.) Britton var. crispa (Thunb.) Decne. of the less than 7500 number average molecular weight, and has other peaks may have 7500 or more number average molecular weight. When the polyolefin resin which has this cyclic structure consists of mixture of a component with which various number average molecular weight etc. differs, a resin fraction is each resinous principle before mixing, and means the resin partition which classified the last composition product with suitable means, such as the GPC method, when other here. In addition, when these resin fractions are close to mono dispersion or mono dispersion, as for Mn saying [ 7500 ], Mw is mostly equivalent to 15000 here.

[0013] The polyolefin resin which has the cyclic structure of the aforementioned quantity and hypoviscosity Since it has the aforementioned number average molecular weight Mn, weight average molecular weight Mw, limiting viscosity i.v., and heat deflection temperature (HDT), Since Mw/Mn used as a scale showing degree of dispersion of molecular weight distribution is close to 1-2.5, a small thing, i.e., mono dispersion, and mono dispersion Heat response nature was quick, the toner with strong fixing reinforcement could be manufactured, and it has contributed to the electric stability which fixing not only becomes possible, but shows the preservation stability of a toner, SUPENTO toner nature, the

homogeneity of the amount distribution of electrifications, and fixed-ization of electrification / electric discharge effectiveness by the low voltage force whenever [ low-temperature ]. Here, when this especially resin of hypoviscosity is close to mono dispersion or mono dispersion, the heat response nature as the so-called toner, like melting and coagulation behavior are shown in an instant becomes what was more excellent and is desirable.

[0014] Moreover, since excelling in transparency was checked, what has transparent and colorless and high light transmission nature, and added azo pigment permanent RUBIN F6B (Hoechst A.G. make), for example, was fully sheet-sized with the press machine after kneading can fully apply the polyolefin resin which has aforementioned quantity - and the cyclic structure of hypoviscosity also to a color toner. moreover, the resin concerned -- DSC -- in measurement by law, the heat of fusion is very small and it can also be expected that the energy expenditure for fixing will be reduced sharply.

[0015] Moreover, since the polyolefin resin which has hyperviscous cyclic structure has the aforementioned physical properties, as compared with the case of this resin of hypoviscosity, it gives structural viscosity to a toner and, thereby, raises the adhesive property to copied base materials, such as the offset prevention effectiveness, paper, and a film. However, the amount of this hyperviscous resin used is 50 % of the weight to the whole binding resin. If it becomes the above, homogeneity kneading nature will fall to the degree of pole, and will cause trouble to the toner engine performance. That is, high definition, i.e., fixing reinforcement, is high, and the clear image excellent in the heat response is no longer obtained.

[0016] When said polyolefin resin in which binding resin moreover has both the above-mentioned hypoviscosity and hyperviscosity including the polyolefin resin which has cyclic structure at least is used for the toner for electrostatic-charge image development of this invention, fixable [ non-offsetting temperature width of face's / at the time of breadth and a high-speed copy ] improves on an elevated temperature and low-temperature both sides, and low temperature and fixable [ low-pressure ] are improved by coincidence.

[0017] In order for said polyolefin resin of less than 7500 hypoviscosity to contribute [ number average molecular weight ] in order to expand non-offsetting temperature width of face to a low temperature side, and to expand non-offsetting temperature width of face to an elevated-temperature side, said polyolefin resin of 7500 or more hyperviscosity contributes [ number average molecular weight ], but in order to expand non-offsetting temperature width of face to an elevated-temperature side more effectively, existence of said polyolefin resin of 20,000 or more hyperviscosity has desirable number average molecular weight here. When the content rate of less than 7500 and 7500 or more molecular weight range is desirable and both make [ the number average molecular weight of the polyolefin resin which has the cyclic structure over the whole binding resin ] the whole binding resin the 100 weight sections, both are more than 5 weight sections more preferably more than the 0.5 weight sections. In addition, practical large offset temperature width of face is it hard to be obtained here that both are the contents of under the 0.5 weight section.

[0018] Moreover, in order to raise the compatibility of the resin of low [ these ] and a hyperviscous component in the case of the polyolefin resin which has the cyclic structure which consists of said polyolefin resin of with a number average molecular weight of less than 7500 hypoviscosity, and said polyolefin resin of with a number average molecular weight of 25,000 or more hyperviscosity, it became clear that it is continuously effective in non-offsetting width to add the polyolefin resin which has the cyclic structure of the inside viscosity of or more 7500 less than 25,000 number average molecular weight at \*\*\*\*\*.

[0019] That is, also when Mn which the polyolefin resin in which binding resin has this cyclic structure including the polyolefin resin which has cyclic structure at least measured by GPC consists of the resin or the resin fraction of each three molecular weight range (less than 7500, less than [ 7500 or more ] 25,000, and 25,000 or more), it is the advantageous operation gestalt of this invention. Here, as a resin fraction which constitutes said each molecular weight range, the case where the resin which has molecular weight distribution with one or two peaks is divided into the fraction of each of said three molecular weight range by Mn display is sufficient, and the case where the resin of the molecular weight

distribution which have three or more peaks by mixing etc. has at least one molecular weight peak in said each molecular weight range, respectively is sufficient.

[0020] In order to raise compatibility, inside, it makes the whole binding resin the 100 weight sections, and more than 1 weight section of said polyolefin resin of viscosity or the rate of a resin fraction is desirable to a case, and it is more than 5 weight sections more preferably. In this invention, the toner which Mn mixed the polyolefin resin composed in the resin or the resin fraction of the range of less than 7500 and 7500 or more both and other resin, and used as binding resin is also excellent in high definition, i.e., fixing reinforcement, and realizes a clear image. As other resin, any one or such mixture of polyester resin, an epoxy resin, polyolefin resin, vinyl acetate system resin, a vinyl acetate system copolymer, styrene-acrylic resin, or other acrylic resin are said here. in this case, the operating rate of the polyolefin resin which has the cyclic structure in binding resin, and other resin -- the former -- 1-100 -- desirable -- 20-90 -- further -- desirable -- 50 - 90 weight section and the latter -- 99-0 -- it is preferably desirable 80-10, and to consider as 50 - 10 weight section still more preferably. When the former is made under into 1 weight section, it becomes difficult to obtain a high definition image.

[0021] By introducing a carboxyl group into the polyolefin resin which has cyclic structure, compatibility with other resin can be improved or the dispersibility of a pigment can be raised. Furthermore, an adhesive property with the paper and the film which are a copy base material is made to improve, and fixable increase is brought about. However, if an acrylic-acid system monomer is mixed with non-ring type olefins and cycloolefins when carrying out the polymerization of this resin, a polymerization cannot be carried out by the fall of the activity of a metallocene catalyst. Therefore, the polymerization of the polyolefin resin which has cyclic structure first is carried out, and two steps of the reaction approaches of introducing a carboxyl group into the degree are taken.

[0022] The approach of introducing this carboxyl group into this resin is divided greatly, and there are two. One oxidizes and it makes a carboxyl group alkyl groups, such as a methyl group which is in the end of resin by the melting air-oxidation method. However, since there is almost no branching in the case of the polyolefin resin which has the cyclic structure compounded with the metallocene catalyst by this approach, it is difficult to introduce many carboxyl groups. Other approaches make a maleic anhydride react to the part of the radical which added the peroxide to this resin and was generated. In the case of this approach, it is possible to introduce many carboxyl groups on this resin theoretically, but if an introductory rate increases, resin will yellow and transparency will worsen. Therefore, it is [ as opposed to / when an application is limited with a toner / this resin ] 1 - 15% at a weight ratio. It is desirable to introduce a maleic anhydride. It is 1% at a weight ratio to this resin. Installation of the maleic anhydride of the following shows effectiveness to neither compatibility with other resin, nor the dispersibility of a pigment. Moreover, a maleic anhydride is 15%. When it exceeds, it becomes easy to generate intermolecular bridge formation, molecular weight increases to the degree of pole, and kneading nature and a grindability stop being suitable for practical use. The same improvement is realizable also by introducing a hydroxyl group and the amino group by the known approach.

[0023] Moreover, in order to raise fixable [ of a toner ], the structure of cross linkage can be introduced into the polyolefin resin which has cyclic structure. One of the approaches of introducing this structure of cross linkage adds diene monomers, such as norbornadiene and cyclohexadiene, it makes them react with non-ring type olefins and cycloolefins, and is because the polyolefine which has 3 yuan cyclic structure is obtained. the end which shows activity by this approach even when this resin has no cross linking agent -- having -- well-known chemical reactions, such as oxidation and epoxidation, -- or it is functionalized by having the structure of cross linkage by adding a cross linking agent.

[0024] Other approaches are giving the structure of cross linkage by adding metals, such as zinc, copper, and calcium, to the polyolefin resin which has the cyclic structure which introduced the above-mentioned carboxyl group, carrying out mixed fusion with a screw etc. subsequently, making it distribute as a very fine particle equally, and considering as an ionomer into resin. The technique of an ionomer itself is the purpose which acquires toughness, and the terpolymer of the ethylene containing the carboxyl group which is neutralized partially or completely and can serve as a gestalt of the metal salt of bivalence is indicated (U.S. Pat. No. 4,693,941 specification). It is about 20 - 80% of the

carboxylic-acid radical about the polyester resin Plastic solid which contains the ionomer of unsaturated carboxylic acid in the Patent Publication Heisei No. 500348 [ six to ] official report in the same purpose. What was neutralized with zinc, cobalt, nickel, aluminum, or copper (II) is reported.

[0025] In the toner of this invention, in order to raise offset tightness, the well-known functional grant agent was used, but in order to improve this engine performance further, it turned out for addition of a wax to be effective. At least one kind of wax chosen from a polyolefine wax and paraffin wax as an amide wax, carnauba wax, higher-fatty-acid and its ester, higher-fatty-acid metallic soap, partial saponification higher-fatty-acid ester, high-class fatty alcohol, and nonpolar wax can be used as a functional grant agent as a polar wax here.

[0026] That is, a polar wax works as outside \*\* by polar difference to said polyolefin resin which is a non-polarity, and the polyolefine wax of a non-polarity etc. functions as outside \*\* for surface \*\*\*\*\* which mainly originates in the lowness of the molecular weight, and it is thought that it contributes to improvement in un-offsetting nature. The toner for electrostatic-charge image development of this invention can add other additives to the above-mentioned binding resin a coloring agent, a charge regulator and a functional grant agent, and if needed, and can obtain them by approaches, such as a well-known approach, for example, kneading, grinding, and a classification, conventionally, and a plasticizer, lubricant, etc. are added further.

[0027] In this case, as a coloring agent, well-known things, such as carbon black, diazo yellow, copper-phthalocyanine-blue, Quinacridone, and carmine 6B, monoazo red, and perylene, can be used conventionally. Moreover, as a charge regulator, well-known things, such as the Nigrosine color, a fatty-acid denaturation Nigrosine color, a metal-containing Nigrosine color, an alloy group fatty-acid denaturation Nigrosine color, 3, a chromium complex of a 5-G tertiary butyl-salicylic acid, quarternary ammonium salt, triphenylmethane dye, and an azo chromium complex, can be used conventionally.

[0028] Furthermore, to the toner of this invention, the lubricant which consists of fatty-acid metal salts, such as plasticizers, such as colloidal silica, an aluminum oxide, and titanium oxide, and barium stearate, calcium stearate, lauric-acid barium, can also be added. The toner of this invention can be used as a dry type 1 component magnetism toner, a dry type 1 component nonmagnetic toner, a dry type 2 component toner, a dry type polymerization toner, a liquid dry type toner, and a liquid toner.

Furthermore, this invention is applicable to a copying machine, a printer, facsimile, and an electrophotography type high speed printer as a full color toner again at a color copying machine, a color laser copying machine, and a color laser printer.

[0029]

[Example] An example and the example of a comparison are given to below, and this invention is explained to it still more concretely. The measuring method of the physical properties about the polyolefin resin which has the cyclic structure used by this invention is a GPC Measuring condition for :molecular weight measurement which is as follows. The molecular-weight conversion approach: Standard polyethylene use Column used : JORDI-SAEULE 500x10 LINEAR Mobile phase : 1, 2-dichlorobenzene (135 degrees C)  
(A part for rate-of-flow 0.5mL/)

Detector : measuring method of differential refractometer limiting viscosity: It is 0.5g of this resin to decalin 100mL. It was made to dissolve equally. Intrinsic viscosity in 135 degrees C at the time (the preparation approach 1 of a toner)

Dry type nonmagnetic 1 component and dry type binary system; 1 % of the weight (the Hoechst A.G. make, copy charge NX) of charge regulators, 4 % of the weight (the Nippon Fine Chemical Co., Ltd. make, BNT) of amide waxes, and a mist silica (the Wacker Chemie make --) the Magenta pigment (the Hoechst A.G. make --) as HDK-H2000 0.5 % of the weight and a coloring agent It is the mean particle diameter of about 10 micrometers after mixing 89.5 % of the weight as permanent RUBIN F6B5 % of the weight and binding resin, carrying out cooling coagulation after carrying out melting kneading at 130 degrees C with 2 rolls, carrying out coarse grinding of it and detailed--ization-classifying with a jet mill. It prepared and the toner was created.

[0030] (The preparation approach 2 of a toner)

Dry type magnetism one component system; 40 % of the weight (the Titan Kogyo K.K. make, BL100) of magnetic powder, 1 % of the weight (the Hoechst A.G. make, copy charge NX) of charge regulators, and a wax (the Nippon Fine Chemical Co., Ltd. make --) 4 % of the weight of BNT(s), 0.5 % of the weight (the Wacker Chemie make, HDK-H2000) of mist silicas, 52.5 % of the weight is mixed as 2.0 % of the weight (Shiroishi calcium company make) of calcium carbonates and binding resin as an extender and a structural-viscosity amelioration agent. Mean particle diameter of about 10 micrometers after carrying out cooling coagulation after carrying out melting kneading at 150 degrees C with 2 rolls, carrying out coarse grinding of it and detailed--ization-classifying with a jet mill It prepared and the toner was created.

[0031] Dry type polymerization system; 1 % of the weight (the Hoechst A.G. make, copy charge NX) of charge regulators, (The adjustment approach 3 of a toner) 4 % of the weight (the Nippon Fine Chemical Co., Ltd. make, BNT) of waxes, and a mist silica (the Wacker Chemie make --) the Magenta pigment (the Hoechst A.G. make --) as HDK-H2000 0.5 % of the weight and a coloring agent Machine distribution mixing of the permanent RUBIN F6B5 % of the weight is carried out at the monomer component which is equivalent to 89.5 % of the weight of binding resin at the time of the polymerization of binding resin, and it is the mean particle diameter of about 10 micrometers by interfacial polymerization. It prepared and the toner was created.

[0032] Liquid dry type system; (Preparation 4 of a toner) 40 % of the weight of toners and 60 % of the weight (exon company make, Isopar H) of electrolytic solutions obtained by the formula of a dry type polymerization system were mixed, it kneaded in the sand mill, and the toner was created.

Liquid toner; (The preparation approach 5 of a toner) As the carbon black (Mitsubishi Chemical make, MA-7) 1 weight section, the charge regulator (Hoechst A.G. make, RIFUREKKUSUBURU R51) 0.5 weight section, and binding resin, the 98.5 weight sections were mixed as a coloring agent, 40 % of the weight and 60 % of the weight (exon company make, Isopar H) of electrolytic solutions were mixed, it kneaded in the sand mill, and the toner was created.

[0033]

表1

| 実施例又は<br>比較例No. | トナーの<br>調整方法 | 接着樹脂の処方 |      |         |      |
|-----------------|--------------|---------|------|---------|------|
|                 |              | サンプルNo. | 重量%  | サンプルNo. | 重量%  |
| 実施例 1           | 1及び3         | 1       | 89.5 | —       | —    |
| 実施例 2           | 1及び3         | 1       | 60   | 2       | 29.5 |
| 実施例 3           | 1及び3         | 1       | 60   | 7       | 29.5 |
| 実施例 4           | 1及び3         | 3       | 89.5 | —       | —    |
| 実施例 5           | 1及び3         | 3       | 60   | 7       | 29.5 |
| 実施例 6           | 1及び3         | 5       | 89.5 | —       | —    |
| 実施例 7           | 1及び3         | 5       | 60   | 7       | 29.5 |
| 実施例 8           | 1及び3         | 1       | 60   | 2       | 14.5 |
|                 |              |         |      | 9       | 15   |
| 実施例 9           | 2            | 1       | 52.5 | —       | —    |
| 実施例 10          | 2            | 1       | 30   | 2       | 22.5 |
| 実施例 11          | 2            | 1       | 30   | 7       | 22.5 |
| 実施例 12          | 2            | 1       | 30   | 8       | 22.5 |
| 実施例 13          | 2            | 3       | 52.5 | —       | —    |
| 実施例 14          | 2            | 3       | 30   | 7       | 22.5 |
| 実施例 15          | 2            | 3       | 30   | 8       | 22.5 |
| 実施例 16          | 2            | 5       | 52.5 | —       | —    |
| 実施例 17          | 2            | 5       | 30   | 7       | 22.5 |
| 実施例 18          | 2            | 5       | 30   | 8       | 22.5 |
| 実施例 19          | 2            | 1       | 30   | 2       | 11   |
|                 |              | 2       |      | 9       | 11.5 |
| 実施例 20          | 4及び5         | 1       | 39.4 | —       | —    |
| 実施例 21          | 4及び5         | 1       | 24   | 2       | 15.4 |
| 実施例 22          | 4及び5         | 1       | 24   | 7       | 15.4 |
| 実施例 23          | 4及び5         | 1       | 24   | 8       | 15.4 |
| 実施例 24          | 4及び5         | 3       | 39.4 | —       | —    |
| 実施例 25          | 4及び5         | 3       | 24   | 7       | 15.4 |
| 実施例 26          | 4及び5         | 3       | 24   | 8       | 15.4 |
| 実施例 27          | 4及び5         | 5       | 39.4 | —       | —    |
| 実施例 28          | 4及び5         | 5       | 24   | 7       | 15.4 |
| 実施例 29          | 4及び5         | 5       | 24   | 8       | 15.4 |
| 実施例 30          | 4及び5         | 1       | 24   | 2       | 7.4  |
|                 |              |         |      | 9       | 8    |
| 比較例 1           | 1及び3         | 7       | 89.5 | —       | —    |
| 比較例 2           | 1及び3         | 8       | 89.5 | —       | —    |
| 比較例 3           | 2            | 7       | 52.5 | —       | —    |
| 比較例 4           | 2            | 8       | 52.5 | —       | —    |
| 比較例 5           | 4及び5         | 7       | 39.4 | —       | —    |
| 比較例 6           | 4及び5         | 8       | 39.4 | —       | —    |

The radical genuine article nature of the polyolefin resin which has the cyclic structure used for this invention is shown in Table 2.

[0034]

表2：基本物性

| サンプルNo | 名称                           | Mw    | Mn    | i. v.          | HDT       | Mw/Mn | Tg |
|--------|------------------------------|-------|-------|----------------|-----------|-------|----|
| 1      | MT 845                       | 6250  | 3350  | 0.19           | < 70      | 1.9   | 61 |
| 2      | MT 854                       | 66100 | 27700 | 1.39           | $\geq 70$ | 2.4   | 66 |
| 3      | T-745'-MO                    | 6800  | 3400  | $\langle 0.25$ | < 70      | 2.0   | 78 |
| 5      | T-745'-CL                    | 12000 | 3900  | $\langle 0.25$ | < 70      | 3.5   | 76 |
| 7      | タフトン NE 2155: 花王社製、ポリエステル樹脂  |       |       |                |           |       |    |
| 8      | MC 100 :日本カーバイド工業、スチレンアクリル樹脂 |       |       |                |           |       |    |
| 9      | MT849                        | 40100 | 22200 | 0.7            | $\geq 70$ | 1.8   | 65 |
| 10     | T-745                        | 7000  | 3800  | 0.19           | < 70      | 1.8   | 68 |

Tg: Glass transition point sample No.1 (MT845), No.2 (MT854), and No.9 (MT849) are polyolefin resin which has cyclic structure, and they are the thing of hypoviscosity, hyperviscosity, and inside viscosity, respectively.

[0035] sample No.3(T-745'-MO): -- the duality of ethylene and norbornene -- sample No.10 (T-745) which are a copolymer -- a peroxide and T-745 -- receiving -- a weight ratio -- 7% What [ the maleic anhydride was made to react and introduced the carboxyl group ]

About 70% of carboxyl group of sample No.3 (T-745'-MO) which introduced sample No5. (T-745'-CL) and a carboxyl group What neutralized with zinc and was made into the ionomer.

[0036] Tough ton NE2155: Tg=65-degree-CMC100: The toner prepared with Tg=69 degree C, Mw=53000, Mn=23000, and the Mw/Mn=2.3 above-mentioned toner methods of preparation 1, 2, and 3 was put into the commercial electrophotography copying machine (PC100 by the canon company), and the performance test was performed. Next, the toner prepared with the toner methods of preparation 4 and 5 was put into the commercial electrophotography copying machine (FTby Ricoh Co., Ltd. 400i), and the performance test was performed. The result was collectively shown in Table 3.

[0037]

表3

|        | 定着性<br>10枚/<br>分 | 画像鮮明度     |             | 光透過性<br>624nm | スペント<br>トナー性 | 非オフセ<br>ット性 |
|--------|------------------|-----------|-------------|---------------|--------------|-------------|
|        |                  | 細線<br>解像力 | グレー<br>スケール |               |              |             |
| 実施例 1  | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | △           |
| 実施例 2  | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | ○           |
| 実施例 3  | ○                | △         | △           | △             | △            | △           |
| 実施例 4  | ◎                | ○         | ○           | ○             | ○            | △           |
| 実施例 5  | ◎                | ○         | ○           | ○             | ○            | △           |
| 実施例 6  | ◎                | ○         | ○           | ○             | ○            | ○           |
| 実施例 7  | ◎                | △         | △           | △             | △            | ○           |
| 実施例 8  | ◎                | ○         | ○           | ○             | ○            | ◎           |
| 実施例 9  | ○                | ○         | ○           | —             | ○            | △           |
| 実施例 10 | ○                | ○         | ○           | —             | ○            | ○           |
| 実施例 11 | ○                | ○         | ○           | —             | △            | △           |
| 実施例 12 | ○                | ○         | ○           | —             | △            | △           |
| 実施例 13 | ◎                | ○         | ○           | —             | ○            | △           |
| 実施例 14 | ◎                | ○         | ○           | —             | ○            | △           |
| 実施例 15 | ○                | ○         | ○           | —             | ○            | △           |
| 実施例 16 | ○                | ○         | ○           | —             | ○            | ○           |
| 実施例 17 | ◎                | ○         | ○           | —             | △            | ○           |
| 実施例 18 | ◎                | ○         | ○           | —             | △            | ○           |
| 実施例 19 | ◎                | ○         | ○           | ○             | ○            | ◎           |
| 実施例 20 | ○                | ○         | ○           | —             | ○            | △           |
| 実施例 21 | ○                | ○         | ○           | —             | ○            | ○           |
| 実施例 22 | ○                | ○         | ○           | —             | —            | △           |
| 実施例 23 | ○                | ○         | ○           | —             | —            | △           |
| 実施例 24 | ◎                | ○         | ○           | —             | —            | △           |
| 実施例 25 | ◎                | ○         | ○           | —             | —            | △           |
| 実施例 26 | ◎                | ○         | ○           | —             | —            | △           |
| 実施例 27 | ◎                | ○         | ○           | —             | —            | ○           |
| 実施例 28 | ◎                | ○         | ○           | —             | —            | ○           |
| 実施例 29 | ◎                | ○         | ○           | —             | —            | ○           |
| 実施例 30 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | ◎           |
| 比較例 1  | ×                | △         | △           | ○             | ×            | ×           |
| 比較例 2  | ×                | ×         | ×           | ×             | ×            | ×           |
| 比較例 3  | ×                | ○         | ○           | —             | ×            | ×           |
| 比較例 4  | ×                | ○         | ○           | —             | ×            | ×           |
| 比較例 5  | ×                | ○         | ○           | —             | ×            | ×           |
| 比較例 6  | ×                | ○         | ○           | —             | ×            | ×           |

In examples 1-8, 20-30, and the examples 1, 2, 5, and 6 of a comparison, although two kinds of toner

adjustment approaches are used, since the toner presentation and the resin frame are common, the result in evaluation criteria is the same.

[0038] The sample which all copied a copy rate and fixing temperature to recycled paper by 10-degree-C unit in [ ten sheet ] part 110-140 degrees C for /was rubbed 10 times with the rubber using the Sutherland abrasion resistance test machine using the toner prepared by the formula the evaluation approach and criterion 1 fixable [ each ]. the load in that case -- 40 g/cm<sup>2</sup> it was . Printing concentration was measured for the sample with a Macbeth style reflection density plan. \*\* and less than 85% were made into O 75% or more, and the measured value in each temperature made [ the case where at least one was less than 65% ] 85% or more O for x and 65 or more % [ less than 75 ].

[0039] 2) The data copied to recycled paper using the toner adjusted by the formula of each image visibility were measured with the image sample by Dataquest, Inc. The thin line resolving power and gray scale of a copy image were made into the criterion, and thin line resolving power made \*\* x and 201 to 300 dots per inch, and made O 301 or more dots per inch for 200 or less dots per inch. Moreover, about gray scale, at every step of each gray scale, the reflection density ratio between an image sample and a copy image made \*\* x and 65 or more % [ less than 75 ], and made 75% or more O for less than 65%.

[0040] 3) Use the Magenta color toner adjusted by the formula of a light transmission nature example and the example of a comparison, and it is 100 micrometers of thickness respectively. The sheet-like sample was created. The light transmission nature of the sheet sample concerned was measured using the part light filter which has a peak in 624nm. x and 8 or more % [ less than 11 ] were made into \*\*, and 11% or more was made into O for less than 8% of permeability in 624nm.

[0041] 4) Measure specified quantity ON \*\* and 5g of toner adhesion carriers which carried out one-week \*\*\*\* and friction processing in a SUPENTO-proof toner nature developer box for the toner and the Powdertech ferrite carrier which were indicated for the example and the example of a comparison. It is put into soapy water, static electricity removes the toner which carried out surface adhesion, and only carrier magnetism powder is taken out with a magnet. The magnetic powder was immersed into the acetone, dissolution removal of the SUPENTO toner of surface welding was carried out, and the weight change before and behind immersion processing made O and 0.2 - 0.5% \*\*, and made 0.5% or more x for 0.2% or less.

[0042] 5) The printing concentration of the non-image part of the sample which all copied a copy rate and fixing temperature to recycled paper by 10-degree-C unit in [ ten-sheet ] part 90-180 degrees C for /was measured with a Macbeth style reflection density plan using the toner prepared by the formula of each un-offsetting nature. It presupposed un-offsetting the time of printing concentration being 0.2 (printing concentration of paper = 0.15) or less, and the non-offsetting bound temperature gradient made O \*\* and 21 to 40 degree C, and made [ 0 degree C ] 40 degrees C or more O for x and one to 20 degree C.

[Translation done.]

5/24

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-284528  
(43)Date of publication of application : 13.10.2000

(51)Int.Cl.

G03G 9/087  
G03G 9/08

(21)Application number : 08-348546

(71)Applicant : HOECHST INDUSTRY KK

(22)Date of filing : 26.12.1996

(72)Inventor : NISHIOKA HISAMI  
FUKUZAWA JUNICHI  
NAKAMURA TORU  
ARAI SATOSHI  
HOUGEN TAKUYA

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER CONTAINING POLYOLEFIN RESIN HAVING CYCLIC STRUCTURE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrostatic charge image developing toner having such a sufficiently wide anti-offsetting temperature range as to make the toner fit for practical use and capable of attaining satisfactory fixability even in high-speed copying.

SOLUTION: The toner consists essentially of a bonding resin, a colorant, a function imparting agent and an electric charge controlling agent. The bonding resin contains at least a polyolefin resin having a cyclic structure and the polyolefin resin comprises a resin or a resin fraction having a number average molecular weight (Mn) of <7,500 measured by GPC and a resin or a resin fraction having a number average molecular weight of ≥7,500 measured by GPC. A resin or a resin fraction having ≥0.25 dl/g intrinsic viscosity(i.v.), ≥70° C hot deformation temperature(HDT) determined by the DIN 53461-B method, a number average molecular weight(Mn) of ≥7,500 and a weight average molecular weight (Mw) of ≥15,000 measured by GPC in the polyolefin resin is preferably contained by <50 wt.% of the total amount of the bonding resin.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.04.2001  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number] 3588213  
[Date of registration] 20.08.2004  
[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]  
[Date of extinction of right]

6/24

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-284528

(P2000-284528A)

(43)公開日 平成12年10月13日 (2000.10.13)

(51)Int.Cl'

G 0 3 G 9/087  
9/08

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

テ-マ-ト (参考)

3 2 1 2 H 0 0 5

## 審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 19 頁)

(21)出願番号

特願平8-348546

(22)出願日

平成8年12月26日 (1996.12.26)

(71)出願人 395000038

ヘキストインダストリー株式会社  
東京都港区赤坂 8-10-16

(72)発明者 西岡 寿己

東京都港区赤坂八丁目10番16号 ヘキスト  
インダストリー 株式会社内

(72)発明者 福沢 純一

東京都港区赤坂八丁目10番16号 ヘキスト  
インダストリー 株式会社内

(74)代理人 100069558

弁理士 江崎 光史 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 粒状構造を有するポリオレフィン樹脂を含む静電荷像現像用トナー

(57)【要約】

【課題】 実用化に供される充分広い非オフセット温度帯を示し、高速複写の際でも十分な定着性を達成できる静電荷像現像用トナーの提供

【解決手段】 結着樹脂、着色剤、機能付与剤および電荷制御剤を主成分とする現像用トナーにおいて、該結着樹脂が、少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、このポリオレフィン樹脂がGPCにより測定した数平均分子量( $M_n$ )が7500未満の範囲の樹脂または樹脂フラクション、前記数平均分子量が7500以上の範囲の樹脂または樹脂フラクションとで組成されており、しかもこの環状構造を有するポリオレフィン樹脂のうち、極限粘度(*i.v.*) $\geq 0.25 dL/g$ で、DIN 53461-B 法による熱変形温度(*HDT*)が70°C以上であって、かつGPC法による測定において数平均分子量( $M_n$ )が7500以上で重量平均分子量( $M_w$ )が15000 以上の樹脂または樹脂フラクションが、該結着樹脂全体に対し、50重量%未満含まれるものを利用することによって解決される。

(2)

1

特開2000-284528

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂、着色剤、機能付与剤および電荷調整剤を主成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、該結着樹脂が少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、この環状構造を有するポリオレフィン樹脂はGPCにより測定した数平均分子量( $M_n$ )が7500未満の範囲の樹脂または樹脂フラクションと、前記数平均分子量が7500以上の範囲の樹脂または樹脂フラクションとで組成されており、しかもこの環状構造を有するポリオレフィン樹脂のうち、極限粘度(*i*, v.) $\geq 0, 25 \text{ dl/g}$ で、DIN 53461-B法による熱変形温度(HTT)が70°C以上であって、かつGPC法による測定において数平均分子量( $M_n$ )が7500以上で重量平均分子量( $M_w$ )が15000以上の樹脂または樹脂フラクションが、該結着樹脂全体に対し、50重量%未満含まれることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 環状構造を有するポリオレフィン樹脂1~100重量部に、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、酢酸ビニル共重合樹脂、スチレンアクリル樹脂、又は他のアクリル系樹脂のいずれか1つ又はその混合物からなる他の樹脂を99~0重量部配合した結着樹脂であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 環状構造を有するポリオレフィン樹脂が、カルボキシル基、水酸基およびアミノ基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するものであることを特徴とする請求項1または2記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 環状構造を有するポリオレフィン樹脂が、アイオノマー又はジエン類により架橋された構造を有するものであることを特徴とする請求項1~3の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 機能付与剤としてアミドワックス、カルナバワックス、高級脂肪酸及びそのエステル、高級脂肪酸金属石鹼、部分ケン化高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコール、ポリオレフィンワックス、パラフィンワックスから選ばれた少なくとも1種類のワックスを用いたことを特徴とする請求項1~4の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 結着樹脂を構成する環状構造を有するポリオレフィン樹脂が、GPCによる測定した数平均分子量( $M_n$ )で7500未満、7500以上25,000未満そして25,000以上の3つの各分子量範囲の樹脂または樹脂フラクションを含有することを特徴とする請求項1~5の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナー。

一。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、静電荷像現像用トナーに関し、詳しくは、乾式一成分磁性トナー、乾式一成分非磁性トナー、乾式二成分トナー、乾式重合トナー、液乾式トナー及び液体トナーを定着させる際、トナースペント防止効果、定着性、透明性の良好な且つ画像鮮明性に優れたトナーに関するものである。

10 【0002】 また、本発明は、複写機、プリンター、ファックス、カラー複写機、カラーレーザー複写機、カラーレーザープリンター、電子写真式高速印刷機に応用される前記トナーに関するものである。

## 【0003】

【従来の技術】 静電荷像現像式複写機及びプリンターに申しオフィスオートメーションの広がりを背景に高品位な即ち鮮明且つ、光透過性、定着性の良い複写画像の要請が益々高まりつつある。こうした状況下、発明者は、本願出願時に未公開の特願平7年第354063号

20 (平成7年12月29日出願)により、加熱ローラー一定着型静電荷像現像式複写機及びプリンターのトナー用結着樹脂として、環状構造を有するポリオレフィン樹脂を用いることにより、しかも高粘度の前記ポリオレフィン樹脂を結着樹脂全体中に50重量%未満含有させることにより、前記問題点が解決又は改善され、定着性、光透過性、耐スペントトナー性に優れた鮮明な高品質の複写画像を得ることができ、特にカラートナーに使用したときにその特徴が発揮されることを述べた。

## 【0004】 しかし乍ら、前記発明に於いては、実用化

30 に供される充分広い非オフセット温度幅が得難く、更には複写速度の更なる高速化に対応すべく、高速時での十分な定着性が得られ難い欠点があった。又、トナー像を普通紙もしくはOHPフィルム等に定着する際に、加熱ローラー定着、加熱ベルト定着、圧力定着、輻射放熱定着、フラッシュ定着など各種定着方法が採用されているが、近年エナジースター規制に象徴される省エネルギーの要請が高まり、低温度、低圧力で定着可能なトナーの開発要請が強まっている。その為従来のスチレン・アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、或は特願平7年第354

40 063号に記載された環状構造を有するポリオレフィン樹脂の熱特性、機械特性では現状以下の低温度、低圧力に対応が不可能であり、それら樹脂の熱特性を改良すると他方でトナーの保存安定性が劣化する欠点があった。

【0005】 因みに、静電荷像現像式複写機及びプリンターにおけるトナーの一般的な处方は表-1に示される。

(3)

特開2000-284528

3  
(表1) トナーの一般的な方4  
(単位: 重量%)

|           | 接着樹脂   | 着色剤  | 電荷調整剤 | 機能付与剤 | 磁性粉  | 溶剤    |
|-----------|--------|------|-------|-------|------|-------|
| 乾式二成分系    | 50~100 | 0~20 | 0~10  | 0~20  | -    | -     |
| 乾式非磁性一成分系 | 50~100 | 0~20 | 0~10  | 0~20  | -    | -     |
| 乾式磁性一成分系  | 0~100  | 0~20 | 0~10  | 0~20  | 0~60 | -     |
| 乾式重合系     | 50~100 | 0~20 | 0~10  | 0~20  |      |       |
| 液乾式トナー    | 15~50  | 0~10 | 0~5   | 0~10  | -    | 50~70 |
| 液体トナー     | 15~50  | 0~10 | 0~5   | 0~10  | -    | 50~70 |

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、特願平7年第354063号で達成された効果に加え、実用化に供される充分広い非オフセット温度幅を示し、高速複写の際でも十分な定着性を達成でき、その結果として静電荷像現像式複写機及びプリンターの複写画像のより高品位な、即ち定着性、光透過性、鮮明性に優れた乾式二成分系、乾式非磁性一成分系、乾式磁性一成分系、乾式重合系、液乾式系、及び液体トナー現像剤におけるトナーを提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】この課題は、接着樹脂として少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、この環状構造を有するポリオレフィン樹脂はGPCにより測定した数平均分子量 ( $M_n$ ) が7500未満の範囲の樹脂または樹脂フラクションと、前記数平均分子量が7500以上の範囲の樹脂または樹脂フラクションとで組成されており、しかもこの環状構造を有するポリオレフィン樹脂のうち、極限粘度 ( $\eta_{sp}/c$ )  $\geq 0.25$  dl/gで、DIN 53461-B法による熱変形温度 (HDT) が70°C以上であって、かつGPC法による測定において数平均分子量 ( $M_n$ ) が7500以上で重量平均分子量 ( $M_w$ ) が15000以上の樹脂または樹脂フラクションが、該接着樹脂全体に対し、50重量%未満含まれることを特徴とする接着樹脂を使用することによって解決される。

【0008】従って本発明は、接着樹脂、着色剤、機能付与剤 (一般的には離型剤としてのワックス) および電荷調整剤を主成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、該接着樹脂が前記環状構造を有するポリオレフィン樹脂を前記条件で含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。ここで用いる環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、例えばエチレン、プロピレン、ブチレ

ン等の $\alpha$ -オレフィン (広義には非環式オレフィン) とシクロヘキセン、ノルボルネン等の二重結合を持った脂環式化合物 (シクロオレフィン) との共重合体であり、無色透明でかつ高い光透過率を有する。この環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、例えばメタロセン系、チグラー系触媒を用いた重合法により得られた重合物である。

【0009】この環状構造を有するポリオレフィン樹脂の合成例としては特開平5-339327号、特開平5-9223号、特開平6-271628号などに開示されており、非環式オレフィンの1種類以上のモノマーとシクロオレフィンの1種類以上のモノマーを78~150°C、特に好ましくは20~80°Cおよび圧力0.01~8.4パールでアルミニオキサンなどの共触媒と例えばジルコニウムあるいはハフニルムより成るメタロセンの少なくとも1種類から成る触媒の存在において重合することにより得られる。

【0010】脂肪族-または芳香族炭化水素の不活性炭化水素にメタロセン触媒が溶解された状態は、メタロセン触媒が活性化されるため、例えばメタロセン触媒をトルエンに溶かし、溶剤中で予備活性および反応が行われる。触媒の活性度ならびに特定のポリマーブロックの所望の分子量および所望の分子量分布の如何に応じて、重合時間、重合温度の条件を調整しなければならない。

【0011】また、非環式オレフィンとシクロオレフィンの反応仕込モル比は、目的とする環状構造を有するポリオレフィン樹脂により、広い範囲で変化させることができ、好ましくは50:1~1:50で、特に好ましくは20:1~1:20に調整される。共重合成分が非環式ポリオレフィンとしてエチレン、シクロオレフィンとしてノルボルネンの計2種類の化合物を仕込んで反応させる場合、反応生成物の環状ポリオレフィン樹脂のガラス転移点 ( $T_g$ ) は、これらの仕込割合に大きく影響さ

(4)

特開 2000-284528

6

れ、ノルボルネンの仕込割合を増加させると、 $T_g$ も上昇する傾向にある。例えばノルボルネンの仕込組成比を10~15重量%にすると、 $T_g$ はほぼ80~70°Cとなる。

【0012】また環状構造を有するポリオレフィン樹脂の数平均分子量や極限粘度の物性値は、反応時間や反応温度などの重合条件により変わるので、これにより所望の数平均分子量や極限粘度を有する前記樹脂を得ることができる。本発明で使用される無色透明で光透過率の高い環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、GPCにて測定した数平均分子量が7500未満、好ましくは1000から7500未満、より好ましくは3000から7500未満、重量平均分子量が1500未満、好ましくは1000から15000未満、より好ましくは4000~15000未満の範囲にあり、i. v. (極限粘度)  $< 0.25 \text{ dL/g}$  で、HDT (熱変形温度 DIN 53461-B)  $< 70^\circ\text{C}$  の低粘度の樹脂と、GPC法にて測定した数平均分子量が7500以上、好ましくは7500から50000、重量平均分子量が15000以上、好ましくは15000から100000の範囲にあり、i. v.  $\geq 0.25 \text{ dL/g}$  でHDT  $\geq 70^\circ\text{C}$  の高粘度の樹脂との混合物であってもよいし、あるいはピークが一つの分子量分布を持ち、7500未満の数平均分子量を有する樹脂フラクションと7500以上の数平均分子量を有する樹脂フラクションとを持つか、あるいは二つ以上のピークがあり、その内の少なくとも1つのピークを持つ樹脂フラクションが7500未満の数平均分子量を有しそして他のピークを持つ樹脂フラクションが7500以上の数平均分子量を持っていてもよい。ここで樹脂フラクションとは、該環状構造を有するポリオレフィン樹脂が種々の数平均分子量等異なる成分の混合物で構成されている場合は、混合前の各樹脂成分で、それ以外の場合は最終合成生成物をGPC法等の適当な手段によって、分別した樹脂区分を言う。なおここで、これらの樹脂フラクションが単分散あるいは単分散に近い場合、 $M_n$ が7500というのは $M_w$ が15000にはほぼ相当する。

【0013】前記の高・低粘度の環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、前記の数平均分子量 $M_n$ 、重量平均分子量 $M_w$ 、極限粘度i. v. および熱変形温度(HDT)を有するため、分子量分布の分散度をあらわす尺度として用いられる $M_w/M_n$ が1~2.5と小さいこと、即ち単分散および単分散に近いために、ヒートレスポンス性が速く、定着強度の強いトナーが製造でき、低温度、低圧力で定着可能となるだけでなく、トナーの保存安定性、スペントトナー性や帶電量分布の均一性や帶電・除電効率の一一定化を示す電気安定性に寄与している。ここで、特に低粘度の該樹脂が単分散あるいは単分散に近い場合、瞬時に溶融、凝固挙動を示す等のいわゆるトナーとしてのヒートレスポンス性がより優れたもの

となり好ましい。

【0014】また前記の高-および低粘度の環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、無色透明でかつ高い光透過性を有するもので、例えばアゾ系顔料パーマネントルビンF 8 B (ヘキスト社製)を添加し、充分に混練の後、プレス機によりシート化したものも、透明性に優れていることが確認されたので、カラートナーへも充分に応用が可能である。また当該樹脂はDSC法による測定では融解熱が非常に小さく、定着のためのエネルギー消費量が大幅に節減されることも期待できる。

【0015】また、高粘度の環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、前記の物性を有するため、低粘度の同樹脂の場合と比較して、トナーに構造粘性を付与し、それによりオフセット防止効果、紙やフィルム等被複写基材への接着性を向上させる。ただし、該高粘度樹脂の使用量は接着樹脂全体に対して50重量%以上となると均一混練性が極度に低下してトナー性能に支障をきたす。つまり、高品位、即ち定着強度の高く、ヒートレスポンスに優れた鮮明な画像が得られなくなる。

【0016】本発明の静電荷像現象用トナーは、接着樹脂が少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、しかも前述の低粘度と高粘度の両方を有する前記ポリオレフィン樹脂を用いることにより、非オフセット温度幅が高温、低温両側に広がり、高速複写時の定着性が向上し、且つ、低温、低圧の定着性が同時に改善される。

【0017】非オフセット温度幅を低温側に広げるためには、数平均分子量が7500未満の低粘度の前記ポリオレフィン樹脂が寄与し、非オフセット温度幅を高温側に広げるためには、数平均分子量が7500以上の高粘度の前記ポリオレフィン樹脂が寄与するが、ここで、非オフセット温度幅をより効果的に高温側に広げるためには、数平均分子量が20,000以上の高粘度の前記ポリオレフィン樹脂の存在が好ましい。接着樹脂全体に対する環状構造を有するポリオレフィン樹脂の数平均分子量が7500未満、そして7500以上の分子量範囲の含有割合は好ましくは両者とも、接着樹脂全体を100重量部とした時に、0.5重量部以上、より好ましくは両者とも5重量部以上である。なお、ここで両者とも0.5重量部未満の含有量であると、実用的な広いオフセット温度幅が得られ難い。

【0018】また、数平均分子量7500未満の低粘度の前記ポリオレフィン樹脂と数平均分子量25,000以上の高粘度の前記ポリオレフィン樹脂からなる環状構造を有するポリオレフィン樹脂の場合、これら低、高粘度成分の樹脂の相溶性を高めるために、数平均分子量7500以上25,000未満の中粘度の環状構造を有するポリオレフィン樹脂を添加することが連続的に非オフセット巾を持たず点で有効であることが判明した。

【0019】つまり、接着樹脂が少なくとも環状構造を

(5)

特開2000-284528

8

有するポリオレフィン樹脂を含み、この環状構造を有するポリオレフィン樹脂類がGPCにより測定したMnが7500未満、7500以上25,000未満および25,000以上の3つの各分子量範囲の樹脂または樹脂フラクションより成る場合も本発明の有利な実施形態である。ここで、前記各分子量範囲を構成する樹脂フラクションとしては、1つ或いは2つのピークを持つ分子量分布を有する樹脂がMn表示で前記3つの各分子量範囲のフラクションに分けられる場合でも良いし、混合等により3つ以上のピークを持つ分子量分布の樹脂が前記各分子量範囲にそれぞれ少なくとも1つの分子量ピークを持つ場合でもよい。

【0020】相溶性を高めるため中粘度の前記ポリオレフィン樹脂または樹脂フラクションの割合は、結着樹脂全体を100重量部として場合に、1重量部以上が好ましく、より好ましくは5重量部以上である。本発明においては、Mnが7500未満と7500以上の両方の範囲の樹脂または樹脂フラクションで組成されるポリオレフィン樹脂と他の樹脂を混合して結着樹脂として用いたトナーも、高品位、即ち定着強度に優れ、鮮明な画像を実現する。ここで他の樹脂としては、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン樹脂、酢酸ビニル系樹脂、酢酸ビニル系共重合体、ステレンーアクリル樹脂、または他のアクリル系樹脂のいずれか1つあるいはこれらの混合物をいう。この場合、結着樹脂中における環状構造を有するポリオレフィン樹脂とその他の樹脂との使用割合は、前者を1~100、好ましくは20~90、更に好ましくは50~90重量部、後者は99~0、好ましくは80~10、更に好ましくは50~10重量部とするのが好ましい。前者を1重量部未満とした場合には、高品位画像を得ることが困難になる。

【0021】環状構造を有するポリオレフィン樹脂にカルボキシル基を導入することにより、他の樹脂との相溶性を良くしたり、顔料の分散性を向上させることができる。更に複写基材である紙やフィルムとの接着性を向上せしめ、定着性の増大がもたらされる。ただし、該樹脂を重合させる場合に、非環式オレフィン類、シクロオレフィン類とともに、アクリル酸系モノマーを混合すると、メタロセン触媒の活性の低下により重合させることができない。よって、先ず最初に環状構造を有するポリオレフィン樹脂を重合し、その次にカルボキシル基を導入するという二段階の反応方法がとられる。

【0022】このカルボキシル基を該樹脂に導入する方法は大きくわけて2つある。1つは溶融空気酸化法で樹脂の末端にあるメチル基などのアルキル基を酸化し、カルボキシル基とするものである。ただし、この方法ではメタロセン触媒により合成された環状構造を有するポリオレフィン樹脂の場合、枝分かれがほとんどないので、多くのカルボキシル基を導入することは困難である。他の方法は該樹脂に過酸化物を加え、発生したラジカルの

部分に無水マレイン酸を反応させるものである。この方法の場合、理論的には多くのカルボキシル基を該樹脂上に導入することが可能であるが、導入割合が多くなると樹脂が黄変し、透明性が悪くなる。よって用途をトナーと限定した場合、該樹脂に対し重量比で1~15%の無水マレイン酸を導入するのが好ましい。該樹脂に対して重量比で1%未満の無水マレイン酸の導入は、他の樹脂との相容性や顔料の分散性に効果を示さない。また無水マレイン酸が15%を超えると分子間架橋が発生し易くなり、分子量が極度に増大して、混練性、粉碎性が実用に適さなくなる。水酸基、アミノ基を既知の方法により導入することによっても、同様な向上が実現できる。

【0023】また、トナーの定着性を向上させるために、環状構造を有するポリオレフィン樹脂に架橋構造を導入することができる。この架橋構造を導入する方法の1つは、非環式オレフィン類、シクロオレフィン類とともに、ノルボルナジエン、シクロヘキサジエン等のジェンモノマーを加え反応させ、三元の環状構造を有するポリオレフィンを得ることによる。この方法により、該樹脂は架橋剤なしでも活性を示す末端を有し、酸化、エポキシ化等公知の化学反応によりあるいは架橋剤を加えることにより架橋構造を有することにより機能化される。

【0024】他の方法は、上述のカルボキシル基を導入した環状構造を有するポリオレフィン樹脂に亜鉛、銅、カルシウム等の金属を添加し、次いでスクリュー等で混合溶融し、樹脂中に均等に微細粒子として分散させアイオノマーとすることにより架橋構造を与えることである。アイオノマーの技術自体は、例えば韌性を得る目的で、部分的にまたは完全に中和されて二価の金属塩の形態となることができるカルボキシル基を含むエチレンのターポリマーが開示（米国特許第4,693,941号明細書）され、特表平6-500348号公報には、同じ目的において、不飽和カルボン酸のアイオノマーを含むポリエステル樹脂成形体をそのカルボン酸基の約20~80%を亜鉛、コバルト、ニッケル、アルミニウムまたは銅（II）で中和したものが報告されている。

【0025】本発明のトナーでは、オフセット防止性を高めるために、公知の機能付与剤を用いるが、さらにこの性能を改善するため、ワックスの添加が有効であると判明した。ここで極性ワックスとして、アミドワックス、カルナバワックス、高級脂肪酸およびそのエステル、高級脂肪酸金属石鹼、部分ケン化高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコール、非極性ワックスとしてポリオレフィンワックス、パラフィンワックスから選ばれる少なくとも1種類のワックスを機能付与剤として用いることができる。

【0026】即ち、極性ワックスは、非極性である前記ポリオレフィン樹脂に対し、極性の違いにより外滑として働き、又、非極性のポリオレフィンワックスなどは、主にその分子量の低さに起因する表面易移行性のために

50

11/24

(6)

特開2000-284528

10

\* 【0028】更に、本発明のトナーには、コロイダルシリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン等の流動化剤や、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸バリウム等の脂肪酸金属塩からなる滑剤を添加することもできる。本発明のトナーは乾式一成分磁性トナー、乾式一成分非磁性トナー、乾式二成分トナー、乾式重合トナー、液乾式トナーおよび液体トナーとして使用することができる。更に、本発明は、複写機、プリンター、ファックス、電子写真式高速印刷機にまたフルカラートナーとしてカラー複写機、カラーレーザー複写機、カラーレーザープリンターに応用できる。

【0029】

【実施例】以下に、実施例、比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。本発明で使用される環状構造を有するポリオレフィン樹脂についての物性の測定法は以下の通りである：

\*

分子量測定のためのGPC測定条件

分子量算出方法：標準ポリエチレン使用

使用カラム：JORDI-SAEULE 500×10 LINEAR

移動相：1, 2-ジクロロベンゼン (135°C)

(流速 0.5 mL/分)

検出器：示差屈折計

極限粘度の測定法：デカリン100mLに該樹脂0.5gを均等に溶解させたときの、135°Cにおける固有粘度

#### (トナーの調製方法1)

乾式非磁性一成分及び乾式二成分系：電荷調整剤（ヘキスト社製、コピーチャージNX）1重量%、アミドワックス（日本精化社製、BNT）4重量%、煙霧質シリカ（ワッカーケミー社製、HDK-H2000）0.5重量%、着色剤としてのマゼンタ顔料（ヘキスト社製、バーマネントルビンF6B）5重量%および結着樹脂としては8.9.5重量%を混合し、二本ロールにて130°Cで溶融混練した後冷却凝固し、それを粗粉碎した後ジェットミルにより微細化分級した後、平均粒径約10μmに調製してトナーを作成した。

#### (0030) (トナーの調製方法2)

乾式磁性一成分系：磁性粉（チタン工業社製、BL100）40重量%、電荷調整剤（ヘキスト社製、コピーチャージNX）1重量%、ワックス（日本精化社製、BNT）4重量%、煙霧質シリカ（ワッカーケミー社製、HDK-H2000）0.5重量%、体質顔料および構造粘性改良剤としての炭酸カルシウム（白石カルシウム社製）2.0重量%および結着樹脂としては52.5重量%を混合し、二本ロールにて150°Cで溶融混練した後冷却凝固し、それを粗粉碎した後ジェットミルにより微細化分級した後、平均粒径約10μmに調製してトナー

を作成した。

#### (0031) (トナーの調整方法3)

乾式重合系：電荷調整剤（ヘキスト社製、コピーチャージNX）1重量%、ワックス（日本精化社製、BNT）4重量%、煙霧質シリカ（ワッカーケミー社製、HDK-H2000）0.5重量%、着色剤としてのマゼンタ顔料（ヘキスト社製、バーマネントルビンF6B）5重量%を結着樹脂の重合時に結着樹脂8.9.5重量%に相当するモノマー成分に機械分散混合し、界面重合法により平均粒径約10μmに調製してトナーを作成した。

#### (0032) (トナーの調整法4)

液乾式系：乾式重合系の処方で得られたトナー40重量%と電解液（エクソン社製、アイソパーH）60重量%を混合し、サンドミルにて混練しトナーを作成した。

#### (トナーの調製方法5)

液体トナー：着色剤としてカーボンブラック（三菱化学社製、MA-7）1重量部、電荷調整剤（ヘキスト社製、リフレックスブルーR51）0.5重量部および結着樹脂としては98.5重量部を40重量%と電解液（エクソン社製、アイソパーH）60重量%を混合し、サンドミルにて混練しトナーを作成した。

#### (0033)

11  
表1

(7)

特開2000-284528

12

| 実施例又は<br>比較例No. | トナーの<br>調整方法 | 接着樹脂の処方 |      |         |      |
|-----------------|--------------|---------|------|---------|------|
|                 |              | サンプルNo. | 重量%  | サンプルNo. | 重量%  |
| 実施例 1           | 1及び3         | 1       | 89.5 | —       | —    |
| 実施例 2           | 1及び3         | 1       | 60   | 2       | 29.5 |
| 実施例 3           | 1及び3         | 1       | 60   | 7       | 29.5 |
| 実施例 4           | 1及び3         | 3       | 89.5 | —       | —    |
| 実施例 5           | 1及び3         | 3       | 60   | 7       | 29.5 |
| 実施例 6           | 1及び3         | 5       | 89.5 | —       | —    |
| 実施例 7           | 1及び3         | 5       | 60   | 7       | 29.5 |
| 実施例 8           | 1及び3         | 1       | 60   | 2       | 14.5 |
| 実施例 9           | 2            | 1       | 52.5 | 9       | 15   |
| 実施例 10          | 2            | 1       | 30   | 2       | 22.5 |
| 実施例 11          | 2            | 1       | 30   | 7       | 22.5 |
| 実施例 12          | 2            | 1       | 30   | 8       | 22.5 |
| 実施例 13          | 2            | 3       | 52.5 | —       | —    |
| 実施例 14          | 2            | 3       | 30   | 7       | 22.5 |
| 実施例 15          | 2            | 3       | 30   | 8       | 22.5 |
| 実施例 16          | 2            | 5       | 52.5 | —       | —    |
| 実施例 17          | 2            | 5       | 30   | 7       | 22.5 |
| 実施例 18          | 2            | 5       | 30   | 8       | 22.5 |
| 実施例 19          | 2            | 1       | 30   | 2       | 11   |
|                 |              | 2       |      | 9       | 11.5 |
| 実施例 20          | 4及び5         | 1       | 39.4 | —       | —    |
| 実施例 21          | 4及び5         | 1       | 24   | 2       | 15.4 |
| 実施例 22          | 4及び5         | 1       | 24   | 7       | 15.4 |
| 実施例 23          | 4及び5         | 1       | 24   | 8       | 15.4 |
| 実施例 24          | 4及び5         | 3       | 39.4 | —       | —    |
| 実施例 25          | 4及び5         | 3       | 24   | 7       | 15.4 |
| 実施例 26          | 4及び5         | 3       | 24   | 8       | 15.4 |
| 実施例 27          | 4及び5         | 5       | 39.4 | —       | —    |
| 実施例 28          | 4及び5         | 5       | 24   | 7       | 15.4 |
| 実施例 29          | 4及び5         | 5       | 24   | 8       | 15.4 |
| 実施例 30          | 4及び5         | 1       | 24   | 2       | 7.4  |
| 比較例 1           | 1及び3         | 7       | 89.5 | —       | —    |
| 比較例 2           | 1及び3         | 8       | 89.5 | —       | —    |
| 比較例 3           | 2            | 7       | 52.5 | —       | —    |
| 比較例 4           | 2            | 8       | 52.5 | —       | —    |
| 比較例 5           | 4及び5         | 7       | 39.4 | —       | —    |
| 比較例 6           | 4及び5         | 8       | 39.4 | —       | —    |

表2に本発明に使用した環状構造を有するポリオレフィン樹脂の基本物性を示す。

【0034】

13/24

(8)

特開2000-284528

13  
表2: 基本物性

14

| サンプルNo | 名称                           | M <sub>w</sub> | M <sub>n</sub> | I.v. | HDT  | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> | T <sub>g</sub> |
|--------|------------------------------|----------------|----------------|------|------|--------------------------------|----------------|
| 1      | MT 845                       | 6250           | 3950           | 0.19 | < 70 | 1.9                            | 61             |
| 2      | MT 854                       | 66100          | 27700          | 1.39 | ≥70  | 2.4                            | 66             |
| 3      | T-745'-MD                    | 6800           | 3400           | 0.25 | < 70 | 2.0                            | 78             |
| 5      | T-745'-CL                    | 12000          | 3900           | 0.25 | < 70 | 3.5                            | 76             |
| 7      | タフトン NE 2155: 花王社製、ポリエステル樹脂  |                |                |      |      |                                |                |
| 8      | MC 100: 日本カーバイド工業、スチレンアクリル樹脂 |                |                |      |      |                                |                |
| 9      | MT849                        | 40100          | 22200          | 0.7  | ≥70  | 1.8                            | 65             |
| 10     | T-745                        | 7000           | 3800           | 0.19 | < 70 | 1.8                            | 68             |

T<sub>g</sub>: ガラス転移点

サンプルNo. 1 (MT 845)、No. 2 (MT 854)、No. 9 (MT 849) は環状構造を有するポリオレフィン樹脂であり、それぞれ低粘度、高粘度、中粘度のものである。

【0035】サンプルNo. 3 (T-745'-M)

O) : エチレン、ノルボルネンの二元共重合体であるサンプルNo. 10 (T-745) に過酸化物と T-745 に対し重量比で 7% の無水マレイン酸を反応させ、カルボキシル基を導入したもの。

サンプルNo. 5. (T-745'-CL)、カルボキシル基を導入したサンプルNo. 3 (T-745'-M)

O) のカルボキシル基の約 70% を亜鉛で中和し、アイオノマーとしたもの。

【0036】タフトンNE 2155: T<sub>g</sub> = 65°C

MC 100: T<sub>g</sub> = 69°C, M<sub>w</sub> = 5300

0, M<sub>n</sub> = 23000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2.3

上記トナー調製法1、2、3にて調製されたトナーを市販の電子写真複写機（キャノン社製PC100）に入れて性能試験を行った。次にトナー調製法4、5にて調製されたトナーを市販の電子写真複写機（リコー社製FT400i）に入れて性能試験を行った。その結果を表3にまとめて示した。

【0037】

(9)

特開2000-284528

15

16

表3

|       | 定着性<br>10枚/<br>分 | 画像鮮明度     |             | 光透過性<br>624nm | スペント<br>トナー性 | 非オフセ<br>ット性 |
|-------|------------------|-----------|-------------|---------------|--------------|-------------|
|       |                  | 細線<br>解像力 | グレー<br>スケール |               |              |             |
| 実施例1  | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | △           |
| 実施例2  | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | ○           |
| 実施例3  | ○                | △         | △           | △○            | △            | △           |
| 実施例4  | ○                | ○         | ○           | ○○            | ○○           | △           |
| 実施例5  | ○                | ○         | ○           | ○○            | ○○           | ○           |
| 実施例6  | ○                | ○         | ○           | ○○            | ○○           | ○           |
| 実施例7  | ○                | △         | △           | △○            | ○            | ○           |
| 実施例8  | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | ○           |
| 実施例9  | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | △○          |
| 実施例10 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | △○          |
| 実施例11 | ○                | ○         | ○           | ○             | △○           | △           |
| 実施例12 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | △           |
| 実施例13 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | ○           |
| 実施例14 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | ○           |
| 実施例15 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | △           |
| 実施例16 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | ○           |
| 実施例17 | ○                | ○         | ○           | ○             | △○           | ○           |
| 実施例18 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○○           | ○           |
| 実施例19 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○○           | ○           |
| 実施例20 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○○           | △○          |
| 実施例21 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○○           | ○           |
| 実施例22 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | △△          |
| 実施例23 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | △△          |
| 実施例24 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | △△          |
| 実施例25 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | △○          |
| 実施例26 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | ○○          |
| 実施例27 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | ○○          |
| 実施例28 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | ○○          |
| 実施例29 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | ○○          |
| 実施例30 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | ○○          |
| 比較例1  | ×                | △         | △           | △             | ×            | ×           |
| 比較例2  | ×                | ×         | ×           | ×             | ×            | ×           |
| 比較例3  | ×                | ○         | ○           | ○             | ×            | ×           |
| 比較例4  | ×                | ○         | ○           | ○             | ×            | ×           |
| 比較例5  | ×                | ○         | ○           | ○             | ×            | ×           |
| 比較例6  | ×                | ○         | ○           | ○             | ×            | ×           |

実施例1～8、20～30および比較例1、2、5、6においては、2通りのトナー調整方法を用いているが、トナー組成および樹脂骨格が共通であるため、評価項目での結果は同一である。

#### 【0038】評価方法と判定基準

##### 1) 定着性

それぞれの処方にて調製したトナーを用い、複写速度と定着温度とを10枚/分、110～140°Cの範囲でいずれも10°C刻みで再生紙に複写した試料をサザーランド社製の耐磨耗性試験機を利用して消しゴムで10回摩擦した。その際の荷重は40g/cm<sup>2</sup>であった。その試料をマクベス式反射密度計にて印字濃度を測定した。

17

各温度での測定値が1つでも85%未満であった場合をX、65以上75%未満を△、75%以上85%未満を○、85%以上を◎とした。

【0039】2) 画像鮮明度

それぞれの処方に調整したトナーを用いて再生紙に複写した資料をデータクエスト社製の画像見本によって測定した。複写画像の細線解像力及びグレースケールを判定基準とし、細線解像力が200ドット/インチ以下をX、201~300ドット/インチを△、301ドット/インチ以上を○とした。また、グレースケールに関しては画像見本と複写画像との間の反射濃度比が各グレースケールのステップ毎で65%未満をX、65以上75%未満を△、75%以上を○とした。

【0040】3) 光透過性

実施例、比較例の処方に調整したマゼンタ色トナーを用い、各々膜厚100μmのシート状サンプルを作成した。当該シートサンプルの光透過性を624nmにピークを持つ分光フィルターを用いて測定した。624nmにおける透過率8%未満をX、8以上11%未満を△、11%以上を○とした。

10

18

\*【0041】4) 耐スペントトナー性

現像剤ボックスの中に実施例、比較例に記載したトナーとパウダーテック社製フェライトキャリアーを所定量入れ、1週間攪拌・摩擦処理したトナー付着キャリアーを5g計り取る。それを石鹼水に入れて、静電気にて表面付着したトナーを除去し、マグネットにてキャリアー磁性粉のみを取り出す。その磁性粉をアセトン中に浸漬し、表面融着のスペントトナーを溶解除去し、浸漬処理前後の重量変化が0.2%以下を○、0.2~0.5%を△、0.5%以上をXとした。

【0042】5) 非オフセット性

それぞれの処方に調整したトナーを用い、複写速度と定着温度とを10枚/分、90~180°Cの範囲でいずれも10°C刻みで再生紙に複写した試料の非画像部分の印字濃度をマクベス式反射濃度計で測定した。印字濃度が0.2以下(紙の印字濃度=0.15)の時を非オフセットとし、非オフセットの上下限温度差が、0°CをX、1~20°Cを△、21~40°Cを○、40°C以上を◎とした。

\*20

【手続補正書】

【提出日】平成9年2月7日(1997.2.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含む静電荷像現像用トナー

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂、着色剤、機能付与剤および電荷調整剤を主成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、該結着樹脂が少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、この環状構造を有するポリオレフィン樹脂はGPCにより測定した数平均分子量(Mn)が7500未満の範囲の樹脂または樹脂フラクションと、前記数平均分子量が7500以上の範囲の樹脂または樹脂フラクションとで組成されており、しかもこの環状構造を有するポリオレフィン樹脂のうち、極限粘度(*v*) $\geq 0.25 \text{ dl/g}$ で、DIN 53461-B法による熱変形温度(HDT)が70°C以上であって、かつGPC法による測定において数平均分子量(Mn)が7500以上で重量平均分子量(Mw)が15000以上の樹脂または樹脂フラクションが、該結着樹脂全体に対し、50重量%未満含まれることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 環状構造を有するポリオレフィン樹脂1

~100重量部に、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、酢酸ビニル系共重合樹脂、ステレンアクリル樹脂、又は他のアクリル系樹脂のいずれか1つ又はその混合物からなる他の樹脂を99~0重量部配合した結着樹脂であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 環状構造を有するポリオレフィン樹脂が、カルボキシル基、水酸基およびアミノ基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するものであることを特徴とする請求項1または2記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 環状構造を有するポリオレフィン樹脂が、アイオノマー又はジエン類により架橋された構造を有するものであることを特徴とする請求項1~3の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 機能付与剤としてアミドワックス、カルナバワックス、高級脂肪酸及びそのエステル、高級脂肪酸金属石鹼、部分ケン化高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコール、ポリオレフィンワックス、パラフィンワックスから選ばれた少なくとも1種類のワックスを用いたことを特徴とする請求項1~4の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 結着樹脂を構成する環状構造を有するポリオレフィン樹脂が、GPCによる測定した数平均分子量(Mn)で7500未満、7500以上25,000未満そして25,000以上の3つの各分子量範囲の樹脂または樹脂フラクションを含有することを特徴とする

(11)

特開2000-284528

請求項1～5の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、静電荷像現像用トナーに関し、詳しくは、乾式一成分磁性トナー、乾式一成分非磁性トナー、乾式二成分トナー、乾式重合トナー、液乾式トナー及び液体トナーを定着させる際、トナースペント防止効果、定着性、透明性の良好な且つ画像鮮明性に優れたトナーに関するものである。

【0002】また、本発明は、複写機、プリンター、ファックス、カラー複写機、カラーレーザー複写機、カラーレーザープリンター、電子写真式高速印刷機に応用される前記トナーに関するものである。

【0003】

【従来の技術】静電荷像現像式複写機及びプリンターに関しオフィスオートメーション化の広がりを背景に高品位な即ち鮮明且つ、光透過性、定着性の良い複写画像の要請が益々高まりつつある。こうした状況下、発明者らは、本願出願時に未公開の特願平7年第354063号（平成7年12月29日出願）により、加熱ローラー定着型静電荷像現像式複写機及びプリンターのトナー用接着樹脂として、環状構造を有するポリオレフィン樹脂を用いることにより、しかも高粘度の前記ポリオレフィン\*

（表1）トナーの一般的な処方

（単位：重量%）

|           | 接着樹脂   | 着色剤  | 電荷調整剤 | 機能付与剤 | 磁性粉  | 溶剤    |
|-----------|--------|------|-------|-------|------|-------|
| 乾式二成分系    | 50～100 | 0～20 | 0～10  | 0～20  | -    | -     |
| 乾式非磁性一成分系 | 50～100 | 0～20 | 0～10  | 0～20  | -    | -     |
| 乾式磁性一成分系  | 0～100  | 0～20 | 0～10  | 0～20  | 0～60 | -     |
| 乾式重合系     | 50～100 | 0～20 | 0～10  | 0～20  |      |       |
| 液乾式トナー    | 15～50  | 0～10 | 0～5   | 0～10  | -    | 50～70 |
| 液体トナー     | 15～50  | 0～10 | 0～5   | 0～10  | -    | 50～70 |

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、特願平7年第354063号で達成された効果に加え、実用化に供される充分広い非オフセット温度幅を示し、高速複写の際でも十分な定着性を達成でき、その結果として静電荷像現像式複写機及びプリンターの複写画像のより高品位な、即ち定着性、光透過性、鮮明性に優れた乾式二成分系、乾式非磁性一成分系、乾式磁性一成分系、乾式重合系、液乾式系、及び液体トナー現像剤におけるト

ナーを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】この課題は、接着樹脂として少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、この環状構造を有するポリオレフィン樹脂はGPCにより測定した数平均分子量（ $M_n$ ）が7500未満の範囲の樹脂または樹脂フラクションと、前記数平均分子量が7500以上の範囲の樹脂または樹脂フラクションとで組成されており、しかもこの環状構造を有するポ

(12)

特開2000-284528

リオレフィン樹脂のうち、極限粘度 (*i.v.*)  $\geq 0.25$  d<sub>1</sub>/gで、DIN 53461-B法による熱変形温度 (HDT) が70°C以上であって、かつGPC法による測定において数平均分子量 (*M<sub>n</sub>*) が7500以上で重量平均分子量 (*M<sub>w</sub>*) が15000以上の樹脂または樹脂フラクションが、該結着樹脂全体に対し、50重量% 未満含まれることを特徴とする結着樹脂を使用することによって解決される。

【0008】従って本発明は、結着樹脂、着色剤、機能付与剤（一般的には離型剤としてのワックス）および電荷調整剤を主成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、該結着樹脂が前記環状構造を有するポリオレフィン樹脂を前記条件で含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。ここで用いる環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン等のα-オレフィン（広義には非環式オレフィン）とシクロヘキセン、ノルボルネン等の二重結合を持った脂環式化合物（シクロオレフィン）との共重合体であり、無色透明でかつ高い光透過率を有する。この環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、例えばメタロセン系、チグラー系触媒を用いた重合法により得られた重合物である。

【0009】この環状構造を有するポリオレフィン樹脂の合成例としては特開平5-339327号、特開平5-9223号、特開平6-271628号などに開示されており、非環式オレフィンの1種類以上のモノマーとシクロオレフィンの1種類以上のモノマーを-78~150°C、特に好ましくは20~80°Cおよび圧力0.01~84バールでアルミノキサンなどの共触媒と例えばジルコニウムあるいはハフニルムより成るメタロセンの少なくとも1種類から成る触媒の存在において重合することにより得られる。

【0010】脂肪族-または芳香族炭化水素の不活性炭化水素にメタロセン触媒が溶解された状態は、メタロセン触媒が活性化されるため、例えばメタロセン触媒をトルエンに溶かし、溶剤中で予備活性および反応が行われる。触媒の活性度ならびに特定のポリマーブロックの所望の分子量および所望の分子量分布の如何に応じて、重合時間、重合温度の条件を調整しなければならない。

【0011】また、非環式オレフィンとシクロオレフィンの反応仕込モル比は、目的とする環状構造を有するポリオレフィン樹脂により、広い範囲で変化させることができ、好ましくは50:1~1:50で、特に好ましくは20:1~1:20に調整される。共重合成分が非環式ポリオレフィンとしてエチレン、シクロオレフィンとしてノルボルネンの計2種類の化合物を仕込んで反応させる場合、反応生成物の環状ポリオレフィン樹脂のガラス転移点 (*T<sub>g</sub>*) は、これらの仕込割合に大きく影響され、ノルボルネンの仕込割合を増加させると、*T<sub>g</sub>* も上昇する傾向にある。例えばノルボルネンの仕込組成比を

10~15重量%にすると、*T<sub>g</sub>* はほぼ60~70°Cとなる。

【0012】また環状構造を有するポリオレフィン樹脂の数平均分子量や極限粘度の物性値は、反応時間や反応温度などの重合条件により変わるので、これにより所望の数平均分子量や極限粘度を有する前記樹脂を得ることができる。本発明で使用される無色透明で光透過率の高い環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、GPCにて測定した数平均分子量が7500未満、好ましくは1000から7500未満、重量平均分子量が15000未満、好ましくは1000から15000未満、より好ましくは4000~15000未満の範囲にあり、*i.v.* (極限粘度)  $< 0.25$  d<sub>1</sub>/gで、HDT (熱変形温度 DIN 53461-B)  $< 70^{\circ}\text{C}$ の低粘度の樹脂と、GPC法にて測定した数平均分子量が7500以上、好ましくは7500から50000、重量平均分子量が15000以上、好ましくは15000から100000の範囲にあり、*i.v.*  $\geq 0.25$  d<sub>1</sub>/gで HDT  $\geq 70^{\circ}\text{C}$ の高粘度の樹脂との混合物であってもよいし、あるいはピークが一つの分子量分布を持ち、7500未満の数平均分子量を有する樹脂フラクションと7500以上の数平均分子量を有する樹脂フラクションとを持つか、あるいは二つ以上のピークがあり、その内の少なくとも1つのピークを持つ樹脂フラクションが7500未満の数平均分子量を有しそして他のピークを持つ樹脂フラクションが7500以上の数平均分子量を持っていてもよい。ここで樹脂フラクションとは、該環状構造を有するポリオレフィン樹脂が種々の数平均分子量等異なる成分の混合物で構成されている場合は、混合前の各樹脂成分で、それ以外の場合は最終合成生成物をGPC法等の適当な手段によって、分別した樹脂区分を言う。なおここで、これらの樹脂フラクションが単分散あるいは単分散に近い場合、*M<sub>n</sub>* が7500というには *M<sub>w</sub>* が15000にほぼ相当する。

【0013】前記の高・低粘度の環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、前記の数平均分子量 *M<sub>n</sub>*、重量平均分子量 *M<sub>w</sub>*、極限粘度 *i.v.* および熱変形温度 (HDT) を有するため、分子量分布の分散度をあらわす尺度として用いられる *M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>* が1~2.5と小さいこと、即ち単分散および单分散に近いために、ヒートレスポンス性が速く、定着強度の強いトナーが製造でき、低温度、低圧力で定着可能となるだけでなく、トナーの保存安定性、スペントトナー性や帶電量分布の均一性や帶電・除電効率の一定化を示す電気安定性に寄与している。ここで、特に低粘度の該樹脂が単分散あるいは単分散に近い場合、瞬時に溶融、凝固挙動を示す等のいわゆるトナーとしてのヒートレスポンス性がより優れたものとなり好ましい。

【0014】また前記の高-および低粘度の環状構造を

18  
SA

(13)

特開2000-284528

有するポリオレフィン樹脂は、無色透明でかつ高い光透過性を有するもので、例えばアゾ系顔料バー・マネントルピンF 6 B (ヘキスト社製)を添加し、充分に混練の後、プレス機によりシート化したものも、透明性に優れていることが確認されたので、カラートナーへも充分に応用が可能である。また当該樹脂はDSC法による測定では融解熱が非常に小さく、定着のためのエネルギー消費量が大幅に節減されることも期待できる。

【0015】また、高粘度の環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、前記の物性を有するため、低粘度の同樹脂の場合と比較して、トナーに構造粘性を付与し、それによりオフセット防止効果、紙やフィルム等被複写基材への接着性を向上させる。ただし、該高粘度樹脂の使用量は結着樹脂全体に対して50重量%以上となると均一混練性が極度に低下してトナー性能に支障をきたす。つまり、高品位、即ち定着強度の高く、ヒートレスポンスに優れた鮮明な画像が得られなくなる。

【0016】本発明の静電荷像現像用トナーは、結着樹脂が少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、しかも前述の低粘度と高粘度の両方を有する前記ポリオレフィン樹脂を用いることにより、非オフセット温度幅が高温、低温両側に広がり、高速複写時の定着性が向上し、且つ、低温、低圧の定着性が同時に改善される。

【0017】非オフセット温度幅を低温側に広げるためには、数平均分子量が7500未満の低粘度の前記ポリオレフィン樹脂が寄与し、非オフセット温度幅を高温側に広げるためには、数平均分子量が7500以上の高粘度の前記ポリオレフィン樹脂が寄与するが、ここで、非オフセット温度幅をより効果的に高温側に広げるためには、数平均分子量が20,000以上の高粘度の前記ポリオレフィン樹脂の存在が好ましい。結着樹脂全体に対する環状構造を有するポリオレフィン樹脂の数平均分子量が7500未満、そして7500以上の分子量範囲の含有割合は好ましくは両者とも、結着樹脂全体を100重量部とした時に、0.5重量部以上、より好ましくは両者とも5重量部以上である。なお、ここで両者とも0.5重量部未満の含有量であると、実用的な広いオフセット温度幅が得られ難い。

【0018】また、数平均分子量7500未満の低粘度の前記ポリオレフィン樹脂と数平均分子量25,000以上の高粘度の前記ポリオレフィン樹脂からなる環状構造を有するポリオレフィン樹脂の場合、これら低、高粘度成分の樹脂の相溶性を高めるために、数平均分子量7500以上25,000未満の中粘度の環状構造を有するポリオレフィン樹脂を添加することが連続的に非オフセット巾を持たらす点で有効であることが判明した。

【0019】つまり、結着樹脂が少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、この環状構造を有するポリオレフィン樹脂類がGPCにより測定したMnが

7500未満、7500以上25,000未満および25,000以上の3つの各分子量範囲の樹脂または樹脂フラクションより成る場合も本発明の有利な実施形態である。ここで、前記各分子量範囲を構成する樹脂フラクションとしては、1つ或いは2つのピークを持つ分子量分布を有する樹脂がMn表示で前記3つの各分子量範囲のフラクションに分けられる場合でも良いし、混合等により3つ以上のピークを持つ分子量分布の樹脂が前記各分子量範囲にそれぞれ少なくとも1つの分子量ピークを持つ場合でもよい。

【0020】相溶性を高めるため中粘度の前記ポリオレフィン樹脂または樹脂フラクションの割合は、結着樹脂全体を100重量部とした場合に、1重量部以上が好ましく、より好ましくは5重量部以上である。本発明においては、Mnが7500未満と7500以上の両方の範囲の樹脂または樹脂フラクションで組成されるポリオレフィン樹脂と他の樹脂を混合して結着樹脂として用いたトナーも、高品位、即ち定着強度に優れ、鮮明な画像を実現する。ここで他の樹脂としては、ポリエステル樹脂、エボキシ樹脂、ポリオレフィン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、酢酸ビニル系共重合樹脂、ステレンーアクリル樹脂、または他のアクリル系樹脂のいずれか1つあるいはこれらの混合物をいう。この場合、結着樹脂中における環状構造を有するポリオレフィン樹脂とその他の樹脂との使用割合は、結着樹脂100重量部とした場合、前者を1~100、好ましくは20~80、更に好ましくは50~80重量部、後者は99~0、好ましくは80~10、更に好ましくは50~10重量部とするのが好ましい。前者を1重量部未満とした場合には、高品位画像を得ることが困難になる。

【0021】環状構造を有するポリオレフィン樹脂にカルボキシル基を導入することにより、他の樹脂との相溶性を良くしたり、顔料の分散性を向上させることができ。更に複写基材である紙やフィルムとの接着性を向上せしめ、定着性の増大がもたらされる。ただし、該樹脂を重合させる場合に、非環式オレフィン類、シクロオレフィン類とともに、アクリル酸系モノマーを混合すると、メタロセン触媒の活性の低下により重合させることができない。よって、先ず最初に環状構造を有するポリオレフィン樹脂を重合し、その後にカルボキシル基を導入するという二段階の反応方法がとられる。

【0022】このカルボキシル基を該樹脂に導入する方法は大きくわけて2つある。1つは溶融空気酸化法で樹脂の末端にあるメチル基などのアルキル基を酸化し、カルボキシル基とするものである。ただし、この方法ではメタロセン触媒により合成された環状構造を有するポリオレフィン樹脂の場合、枝分かれがほとんどないので、多くのカルボキシル基を導入することは困難である。他の方法は該樹脂に過酸化物を加え、発生したラジカルの部分に無水マレイン酸を反応させるものである。この方

(14)

特開2000-284528

法の場合、理論的には多くのカルボキシル基を該樹脂上に導入することが可能であるが、導入割合が多くなると樹脂が黄変し、透明性が悪くなる。よって用途をトナーと限定した場合、該樹脂に対し重量比で1～15%の無水マレイン酸を導入するのが好ましい。該樹脂に対して重量比で1%未満の無水マレイン酸の導入は、他の樹脂との相容性や顔料の分散性に効果を示さない。また無水マレイン酸が15%を超えると分子間架橋が発生し易くなり、分子量が極度に増大して、混練性、粉碎性が実用に適さなくなる。水酸基、アミノ基を既知の方法により導入することによっても、同様な向上が実現できる。

【0023】また、トナーの定着性を向上させるために、環状構造を有するポリオレフィン樹脂に架橋構造を導入することができる。この架橋構造を導入する方法の1つは、非環式オレフィン類、シクロオレフィン類とともに、ノルボルナジエン、シクロヘキサジエン等のジェンモノマーを加え反応させ、三元の環状構造を有するポリオレフィンを得ることによる。この方法により、該樹脂は架橋剤なしでも活性を示す末端を有し、酸化、エポキシ化等公知の化学反応によりあるいは架橋剤を加えることにより架橋構造を有することにより機能化される。

【0024】他の方法は、上述のカルボキシル基を導入した環状構造を有するポリオレフィン樹脂に亜鉛、銅、カルシウム等の金属を添加し、次いでスクリュー等で混合溶融し、樹脂中に均等に微細粒子として分散させアイオノマーとすることにより架橋構造を与えることである。アイオノマーの技術自体は、例えば親性を得る目的で、部分的にまたは完全に中和されて二価の金属塩の形態となることができるカルボキシル基を含むエチレンのターポリマーが開示（米国特許第4,693,941号明細書）され、特表平6-500348号公報には、同じ目的において、不飽和カルボン酸のアイオノマーを含むポリエステル樹脂成形体をそのカルボン酸基の約20～80%を亜鉛、コバルト、ニッケル、アルミニウムまたは銅(II)で中和したものが報告されている。

【0025】本発明のトナーでは、オフセット防止性を高めるために、公知の機能付与剤を用いるが、さらにこの性能を改善するため、ワックスの添加が有効であると判明した。ここで極性ワックスとして、アミドワックス、カルナバワックス、高級脂肪酸およびそのエステル、高級脂肪酸金属石鹼、部分ケン化高級脂肪酸エステ\*

## 分子量測定のためのGPC測定条件

分子量換算方法：標準ポリエチレン使用

使用カラム : JORDI-SAEULE 500×10 LINEAR

移動相 : 1, 2-ジクロロベンゼン (135°C)

(流速 0.5 mL/分)

検出器 : 示差屈折計

極限粘度の測定法 : デカリン 100 mL に該樹脂 0.5 g を均等に溶解させたときの、135°Cにおける固有粘度

## (トナーの調製方法1)

\* ル、高級脂肪族アルコール、非極性ワックスとしてポリオレフィンワックス、パラフィンワックスから選ばれる少なくとも1種類のワックスを機能付与剤として用いることができる。

【0026】即ち、極性ワックスは、非極性である前記ポリオレフィン樹脂に対し、極性の違いにより外滑として働き、又、非極性のポリオレフィンワックスなどは、主にその分子量の低さに起因する表面易移行性のために外滑として機能して、非オフセット性の向上に寄与するものと考えられる。本発明の静電荷像現像用トナーは、上記結合樹脂に着色剤と電荷調整剤および機能付与剤と必要に応じてその他の添加剤を加え、従来公知の方法、例えば混練り、粉碎、分級等の方法によって得ることができ、更に流動化剤、滑剤などが添加される。

【0027】この場合、着色剤としては、カーボンブラック、ジアソイエロー、フタロシアニンブルー、キナクリドン、カーミン6B、モノアゾレッド、ペリレン等、従来公知のものを使用することができる。また、電荷調整剤としては、ニグロシン染料、脂肪酸変性ニグロシン染料、含金属ニグロシン染料、合金金属脂肪酸変性ニグロシン染料、3, 5-ジ-第三ブチル-サリチル酸のクロム錯体、四級アンモニウム塩、トリフェニルメタン染料、ゾクロム錯体等、従来公知のものを使用することができる。

【0028】更に、本発明のトナーには、コロイダルシリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン等の流動化剤や、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸バリウム等の脂肪酸金属塩からなる滑剤を添加することもできる。本発明のトナーは乾式一成分磁性トナー、乾式一成分非磁性トナー、乾式二成分トナー、乾式重合トナー、液乾式トナーおよび液体トナーとして使用することができる。更に、本発明は、複写機、プリンター、ファックス、電子写真式高速印刷機にまたフルカラートナーとしてカラー複写機、カラー複写機、カラーレーザー複写機、カラーレーザープリンターに応用できる。

## 【0029】

【実施例】以下に、実施例、比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。本発明で使用される環状構造を有するポリオレフィン樹脂についての物性の測定法は以下の通りである：

乾式非磁性一成分及び乾式二成分系；電荷調整剤(ヘキ)

20/24

(15)

特開2000-284528

スト社製、コピーチャージNX) 1重量%、アミドワックス(日本精化社製、BNT) 4重量%、煙露質シリカ(ワッカーケミー社製、HDK-H2000) 0.5重量%、着色剤としてのマゼンタ顔料(ヘキスト社製、バーマネントルビンF6B) 5重量%および結着樹脂としては89.5重量%を混合し、二本ロールにて130°Cで溶融混練した後冷却凝固し、それを粗粉碎した後ジェットミルにより微細化分級した後、平均粒径約10 μmに調製してトナーを作成した。

**[0030] (トナーの調製方法2)**

乾式磁性一成分系: 磁性粉(チタン工業社製、BL100) 40重量%、電荷調整剤(ヘキスト社製、コピーチャージNX) 1重量%、ワックス(日本精化社製、BNT) 4重量%、煙露質シリカ(ワッカーケミー社製、HDK-H2000) 0.5重量%、体质顔料および構造粘性改良剤としての炭酸カルシウム(白石カルシウム社製) 2.0重量%および結着樹脂としては52.5重量%を混合し、二本ロールにて150°Cで溶融混練した後冷却凝固し、それを粗粉碎した後ジェットミルにより微細化分級した後、平均粒径約10 μmに調製してトナーを作成した。

**[0031] (トナーの調整方法3)**

乾式重合系: 電荷調整剤(ヘキスト社製、コピーチャージNX) 1重量%、ワックス(日本精化社製、BNT) 4重量%、煙露質シリカ(ワッカーケミー社製、HDK-H2000) 0.5重量%、着色剤としてのマゼンタ顔料(ヘキスト社製、バーマネントルビンF6B) 5重量%を結着樹脂の重合時に結着樹脂89.5重量%に相当するモノマー成分に機械分散混合し、界面重合法により平均粒径約10 μmに調製してトナーを作成した。

**[0032] (トナーの調整法4)**

液乾式系: 乾式重合系の処方で得られたトナー40重量%と電解液(エクソン社製、アイソバーH) 60重量%を混合し、サンドミルにて混練しトナーを作成した。

**(トナーの調製方法5)**

液体トナー: 着色剤としてカーボンブラック(三菱化学社製、MA-7) 1重量部、電荷調整剤(ヘキスト社製、リフレックスブルーR51) 0.5重量部および結着樹脂としては98.5重量部を40重量%と電解液(エクソン社製、アイソバーH) 60重量%を混合し、サンドミルにて混練しトナーを作成した。

**[0033]**

2/24

(16)

特開2000-284528

表1

| 実施例又は<br>比較例No. | トナーの<br>調整方法 | 接着樹脂の処方 |      |         |      |
|-----------------|--------------|---------|------|---------|------|
|                 |              | サンプルNo. | 重量%  | サンプルNo. | 重量%  |
| 実施例 1           | 1及び3         | 1       | 89.5 | —       | —    |
| 実施例 2           | 1及び3         | 1       | 60   | 2       | 29.5 |
| 実施例 3           | 1及び3         | 1       | 60   | 7       | 29.5 |
| 実施例 4           | 1及び3         | 3       | 60   | —       | —    |
| 実施例 5           | 1及び3         | 3       | 89.5 | 7       | 29.5 |
| 実施例 6           | 1及び3         | 5       | 60   | —       | —    |
| 実施例 7           | 1及び3         | 5       | 60   | 7       | 29.5 |
| 実施例 8           | 1及び3         | 1       | 60   | 2       | 14.5 |
|                 |              |         |      | 9       | 15   |
| 実施例 9           | 2            | 1       | 52.5 | —       | —    |
| 実施例 10          | 2            | 1       | 30   | 2       | 22.5 |
| 実施例 11          | 2            | 1       | 30   | 7       | 22.5 |
| 実施例 12          | 2            | 1       | 30   | 8       | 22.5 |
| 実施例 13          | 2            | 3       | 52.5 | —       | —    |
| 実施例 14          | 2            | 3       | 30   | 7       | 22.5 |
| 実施例 15          | 2            | 3       | 30   | 8       | 22.5 |
| 実施例 16          | 2            | 5       | 52.5 | —       | —    |
| 実施例 17          | 2            | 5       | 30   | 7       | 22.5 |
| 実施例 18          | 2            | 5       | 30   | 8       | 22.5 |
| 実施例 19          | 2            | 1       | 30   | 2       | 11   |
|                 | 2            |         |      | 9       | 11.5 |
| 実施例 20          | 4及び5         | 1       | 39.5 | —       | —    |
| 実施例 21          | 4及び5         | 1       | 24   | 2       | 15.4 |
| 実施例 22          | 4及び5         | 1       | 24   | 7       | 15.4 |
| 実施例 23          | 4及び5         | 1       | 24   | 8       | 15.4 |
| 実施例 24          | 4及び5         | 3       | 39.4 | —       | —    |
| 実施例 25          | 4及び5         | 3       | 24   | 7       | 15.4 |
| 実施例 26          | 4及び5         | 3       | 24   | 8       | 15.4 |
| 実施例 27          | 4及び5         | 5       | 39.4 | —       | —    |
| 実施例 28          | 4及び5         | 5       | 24   | 7       | 15.4 |
| 実施例 29          | 4及び5         | 5       | 24   | 8       | 15.4 |
| 実施例 30          | 4及び5         | 1       | 24   | 2       | 7.4  |
|                 |              |         |      | 9       | 8    |
| 比較例 1           | 1及び3         | 7       | 89.5 | —       | —    |
| 比較例 2           | 1及び3         | 8       | 89.5 | —       | —    |
| 比較例 3           | 2            | 7       | 52.5 | —       | —    |
| 比較例 4           |              | 8       | 52.5 | —       | —    |
| 比較例 5           | 4及び5         | 7       | 39.4 | —       | —    |
| 比較例 6           | 4及び5         | 8       | 39.4 | —       | —    |

表2に本発明に使用した環状構造を有するポリオレフィン樹脂の基本物性を示す。

【0034】

22/24

(17)

特開2000-284528

表2: 基本物性

| サンプルNo | 名称                           | Mw    | Mn    | I.v. | HDT  | Mw/Mn | Tg |
|--------|------------------------------|-------|-------|------|------|-------|----|
| 1      | MT 845                       | 6250  | 3350  | 0.19 | < 70 | 1.9   | 61 |
| 2      | MT 854                       | 66100 | 27700 | 1.39 | ≥70  | 2.4   | 66 |
| 3      | T-745'-MD                    | 6800  | 3400  | 0.25 | < 70 | 2.0   | 78 |
| 5      | T-745'-CL                    | 12000 | 3900  | 0.25 | < 70 | 3.5   | 76 |
| 7      | タフトン NE 2155: 花王社製、ポリエスチル樹脂  |       |       |      |      |       |    |
| 8      | MC 100: 日本カーパイド工業、ステレンアクリル樹脂 |       |       |      |      |       |    |
| 9      | MT849                        | 40100 | 22200 | 0.7  | ≥70  | 1.8   | 65 |
| 10     | T-745                        | 7000  | 3800  | 0.19 | < 70 | 1.8   | 68 |

Tg: ガラス転移点

サンプルNo. 1 (MT 845)、No. 2 (MT 854)、No. 9 (MT 849) は環状構造を有するポリオレフィン樹脂であり、それぞれ低粘度、高粘度、中粘度のものである。

【0035】サンプルNo. 3 (T-745'-M)  
O): エチレン、ノルボルネンの二元共重合体であるサンプルNo. 10 (T-745) に過酸化物とT-745に対し重量比で7%の無水マレイン酸を反応させ、カルボキシル基を導入したもの。

サンプルNo. 5、(T-745'-CL)、カルボキシル基を導入したサンプルNo. 3 (T-745'-M)

O) のカルボキシル基の約70%を亜鉛で中和し、アイオノマーとしたもの。

【0036】タフトンNE 2155: Tg = 65°C  
MC 100: Tg = 69°C、Mw = 5300  
O、Mn = 23000、Mw/Mn = 2.3

上記トナー調製法1、2、3にて調製されたトナーを市販の電子写真複写機 (キャノン社製PC100) に入れて性能試験を行った。次にトナー調製法4、5にて調製されたトナーを市販の電子写真複写機 (リコー社製FT400i) に入れて性能試験を行った。その結果を表3にまとめて示した。

【0037】

23/24

(18)

特開2000-284528

表3

|       | 定着性<br>10枚/<br>分 | 画像鮮明度     |             | 光透過性<br>624nm | スペント<br>トナー性 | 非オフセ<br>ット性 |
|-------|------------------|-----------|-------------|---------------|--------------|-------------|
|       |                  | 細線<br>解像力 | グレー<br>スケール |               |              |             |
| 実施例1  | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | △           |
| 実施例2  | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | ○           |
| 実施例3  | ○                | △         | △           | △             | △            | △           |
| 実施例4  | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | △           |
| 実施例5  | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | ○           |
| 実施例6  | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | ○           |
| 実施例7  | ○                | △         | △           | △             | △            | ○           |
| 実施例8  | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | ○           |
| 実施例9  | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | △           |
| 実施例10 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | ○           |
| 実施例11 | ○                | ○         | ○           | ○             | △            | ○           |
| 実施例12 | ○                | ○         | ○           | ○             | △            | △           |
| 実施例13 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | △           |
| 実施例14 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | △           |
| 実施例15 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | △           |
| 実施例16 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | ○           |
| 実施例17 | ○                | ○         | ○           | ○             | △            | ○           |
| 実施例18 | ○                | ○         | ○           | ○             | △            | ○           |
| 実施例19 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | ○           |
| 実施例20 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | △           |
| 実施例21 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | ○           |
| 実施例22 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | △           |
| 実施例23 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | △           |
| 実施例24 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | △           |
| 実施例25 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | △           |
| 実施例26 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | ○           |
| 実施例27 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | ○           |
| 実施例28 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | ○           |
| 実施例29 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | ○           |
| 実施例30 | ○                | ○         | ○           | ○             | ○            | ○           |
| 比較例1  | ×                | △         | △           | ○             | ×            | ×           |
| 比較例2  | ×                | ×         | ×           | ×             | ×            | ×           |
| 比較例3  | ×                | ○         | ○           | —             | ×            | ×           |
| 比較例4  | ×                | ○         | ○           | —             | ×            | ×           |
| 比較例5  | ×                | ○         | ○           | —             | ×            | ×           |
| 比較例6  | ×                | ○         | ○           | —             | ×            | ×           |

実施例1～8、20～30および比較例1、2、5、6においては、2通りのトナー調整方法を用いているが、トナー組成および樹脂骨格が共通であるため、評価項目での結果は同一である。

#### 【0038】評価方法と判定基準

##### 1) 定着性

それぞれの处方にて調製したトナーを用い、複写速度と定着温度とを10枚/分、110～140°Cの範囲でいずれも10°C刻みで再生紙に複写した試料をサザーランド社製の耐磨耗性試験機を利用して消しゴムで10回摩擦した。その際の荷重は40g/cm<sup>2</sup>であった。その試料をマクベス式反射密度計にて印字濃度を測定した。

24/24

(19)

特開2000-284528

各温度での測定値が1つでも65%未満であった場合を×、65以上75%未満を△、75%以上85%未満を○、85%以上を◎とした。

## 【0039】2) 画像鮮明度

それぞれの処方にて調整したトナーを用いて再生紙に複写した資料をデータクエスト社製の画像見本によって測定した。複写画像の細線解像力及びグレースケールを判定基準とし、細線解像力が200ドット/インチ以下を×、201~300ドット/インチを△、301ドット/インチ以上を○とした。また、グレースケールに関しては画像見本と複写画像との間の反射濃度比が各グレースケールのステップ毎で65%未満を×、65以上75%未満を△、75%以上を○とした。

## 【0040】3) 光透過性

実施例、比較例の処方にて調整したマゼンタ色トナーを用い、各々膜厚100μmのシート状サンプルを作成した。当該シートサンプルの光透過性を624nmにピークを持つ分光フィルターを用い測定した。624nmにおける透過率8%未満を×、8以上11%未満を△、11%以上を○とした。

\*

## \*【0041】4) 耐スペントナー性

現像剤ボックスの中に実施例、比較例に記載したトナーとパウダーテック社製フェライトキャリアーを所定量入れ、1週間搅拌・摩擦処理したトナー付着キャリアーを5g計り取る。それを石鹼水に入れて、静電気にて表面付着したトナーを除去し、マグネットにてキャリアー磁性粉のみを取り出す。その磁性粉をアセトン中に浸漬し、表面附着のスペントトナーを溶解除去し、浸漬処理前後の重量変化が0.2%以下を○、0.2~0.5%を△、0.5%以上を×とした。

## 【0042】5) 非オフセット性

それぞれの処方にて調製したトナーを用い、複写速度と定着温度とを10枚/分、90~180°Cの範囲でいずれも10°C刻みで再生紙に複写した試料の非画像部分の印字濃度をマクベス式反射濃度計で測定した。印字濃度が0.2以下（紙の印字濃度=0.15）の時を非オフセットとし、非オフセットの上下限温度差が、0°Cを×、1~20°Cを△、21~40°Cを○、40°C以上を◎とした。

## フロントページの続き

## (72)発明者 中村 勝

東京都港区赤坂八丁目10番16号 ヘキスト  
インダストリー 株式会社内

## (72)発明者 新井 智

東京都港区赤坂八丁目10番16号 ヘキスト  
インダストリー 株式会社内

## (72)発明者 法元 琢也

静岡県小笠郡大東町千浜3810 ヘキストイ  
ンダストリー 株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA08 AA21 CA02

CA04 CA07 CA08 CA13 CA14

CA17 CB07 CB13 DA04 DA06

DA10 EA03 EA06 EA07 FA01

FA06 FA07